



Aalborg Universitet

AALBORG UNIVERSITY
DENMARK

Autogenous Phenomena in Cement-Based Materials

Jensen, Ole Mejlhede

Publication date:
2005

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication from Aalborg University](#)

Citation for published version (APA):
Jensen, O. M. (2005). *Autogenous Phenomena in Cement-Based Materials*. Department of Civil Engineering, Aalborg University.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

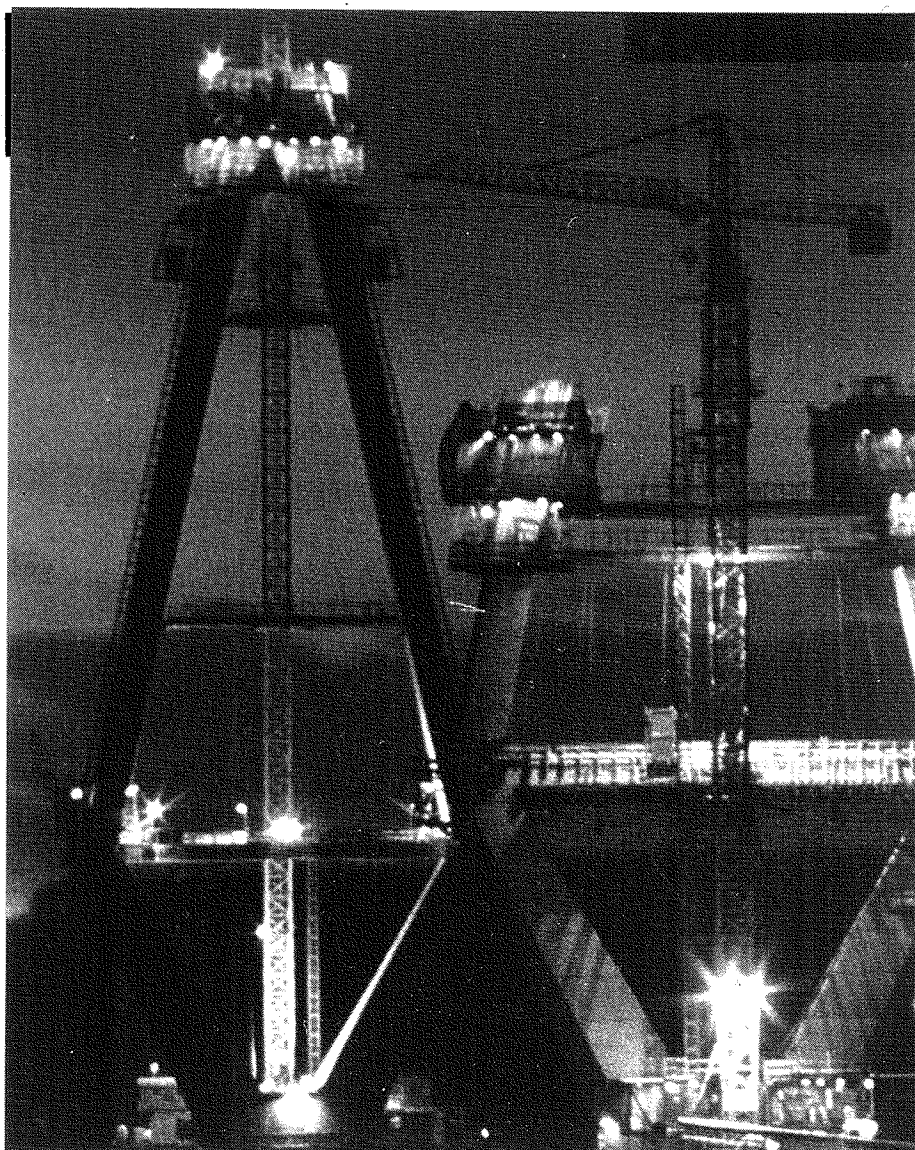
- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal -

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at vbn@aub.aau.dk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Autogen Deformation og RF-ændring

- selvudtørring og selvudtørringssvind



Ole Mejlhede Jensen
Maj 1993



THE TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK
DEPARTMENT OF CIVIL ENGINEERING
BUILDING MATERIALS LABORATORY

FORORD

Dette arbejde er hovedrapport under mit licentiatstudium ved Laboratoriet for Bygningsmaterialer. Yderligere er udgivet 5 rapporter:

- *Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr*, Teknisk rapport 282/93, Marts 1993
- *Litteratursøgning*, Teknisk rapport 257/92, Marts 1992
- *Dilatometer*, Teknisk rapport 261/92, Juni 1992
- *Forforsøg*, Teknisk rapport 281/93, Marts 1993
- *Bilag*, Teknisk rapport 285/93, Maj 1993

Disse i alt 6 rapporter udgør det skriftlige arbejde under licentiatprojektet.

Læsning af hovedrapporten forudsætter et forhåndskendskab til cementteknologi. Således er ikke beskrevet hvad en sorptionsisoterm er, BET-ligningen m.m.; nye beskrivelser og beregninger er prioriteret højere end gennemgang af velkendt stof. En glimrende fremstilling af cement-/betonteknologien findes bl.a. i "Soroka: Portland Cement Paste and Concrete" /130/.

Litteraturhenvisninger er angivet med /XX/, se listen bagest i rapporten. Symboler og forkortelsers betydning fremgår af symbolfortegnelsen, der er placeret foran litteraturlisten.

Jeg takker de mange personer, som har hjulpet mig. En speciel tak rettes til mine vejledere: lektor Kurt Kielsgaard Hansen (Laboratoriet for Bygningsmaterialer), ingeniørdocent Per Freiesleben Hansen (Danmarks Ingeniørakademi, Bygningsafdelingen) og lektor Torben Knudsen (Instituttet for Mineralindustri) og min censor professor Erik Sellevold (Norges tekniske Højskole).

Finansiell støtte er ydet af Laurits Andersens Fond (40.000 kr.), Statens Teknisk-Videnskabelige Forskningsråd (25.000 kr.) og Civilingeniør H. Jakob Nielsens Legat (10.000 kr.).

Det er mit håb, at fremtidige projekter, lærere og interesserede i cementteknologi vil få udbytte af rapporterne.

Virum den 31. Maj 1993

Ole Mejlhede Jensen

Forsidebillede: Farøbroerne under opførelse, venligst udlånt af Keld Roger Henriksen

INDHOLD

FORORD	1
INDHOLD	2
1 INDLEDNING	4
2 TERMINOLOGI	8
3 TEORI	11
3.1 Selvudtørring og selvudtørringssvind	12
3.2 Autogen RF-ændring	15
3.2.1 SELVUDTØRRING IFØLGE POWERS MODEL	15
3.2.1.1 Selvudtørrings tidsmæssige forløb	19
3.2.2 SALTES INDFLYDELSE PÅ RF	23
3.2.2.1 Raoults lov	23
3.2.2.2 Kelvins ligning	25
3.2.3 MAKSIMAL RF-SÆNKNING	27
3.2.3.1 Indvirken på selvudtørring	30
3.3 Autogen deformation	33
3.3.1 KAPILLARSPÆNDING	35
3.3.2 DISJOINING PRESSURE	37
3.3.3 OVERFLADESPÆNDING	40
3.3.4 ANDRE MEKANISMER	41
3.3.4.1 Kemisk svind	41
3.3.4.2 Krystallisationstryk	42
3.3.4.3 Hydratiseringstryk	42
3.3.4.4 Osmotisk tryk	43
3.3.4.5 Elektriske overfladekræfter	44
3.3.4.6 Restrainers	44
3.3.4.7 Interlayer water	45
4 MÅLINGER I LITTERATUREN	46
4.1 Historisk vue	47
4.2 Autogen RF-ændring	48
4.2.1 MÅLETEKNIK	48
4.2.2 MÅLERESULTATER	49
4.3 Autogen deformation	53
4.3.1 MÅLETEKNIK	53
4.3.2 MÅLERESULTATER	55
5 FORSØG	58
5.1 Måleudstyr	59
5.1.1 DILATOMETER	59
5.1.2 FUGTMÅLEUDSTYR	60
5.2 Fremstilling af prøvelegemer	62
5.2.1 MATERIALER	62
5.2.1.1 Cement	62
5.2.1.2 Mikrosilica	62
5.2.1.3 Vand	63
5.2.1.4 Superplastificeringsstof	63
5.2.2 BLANDING	63
5.2.2.1 Blandemaskine	63

5.2.2.2 Blandeprocedure	63
5.2.2.3 Temperatur	63
5.3 Resultater	64
5.3.1 AUTOGEN RF-ÆNDRING	65
5.3.1.1 Repeterbarhed	65
5.3.1.2 Indflydelse af parametre	66
5.3.1.3 Langtidsforsøg	73
5.3.2 ANALYSE AF RF-FORLØB	74
5.3.2.1 Specifik overflade	75
5.3.2.2 Start af mikrosilica-RF-sænkning	78
5.3.3 AUTOGEN DEFORMATION	80
5.3.3.1 Repeterbarhed	80
5.3.3.2 Generelle karakteristika	81
5.3.3.3 Initialekspansion	83
5.3.3.4 Tidlig kontraktion	85
5.3.3.5 Svind efter afbinding	86
6 DISKUSSION	91
6.1 Deformation og RF-ændring	92
6.2 Revnedannelse	98
7 KONKLUSION	102
7.1 Videre forskning	105
RESUMÉ	106
SUMMARY	109
SYMBOLER	112
REFERENCER	114

1 INDLEDNING

"Rom blev ikke bygget på en dag", men her findes også nogle af verdens mest storslåede bygningsværker. En grund til dette var romernes opdagelse af beton. Dette muliggjorde opførelse af buer, kupler og hvælvinger med store spændvidder.

Roms bygningsværker rummer lærerig viden også for nudagens betonteknologer. Et eksempel er den ældste tiberbro, Ponte Fabrizio, som forbinder Tiberøen med den venstre Tiberbred. Den blev anlagt 64 år før vor tidsregning af prætor L. Fabrizio.

Broen er 60 m lang og består af 2 arkader med spændvidder på ca. 25 m, se Figur 1.



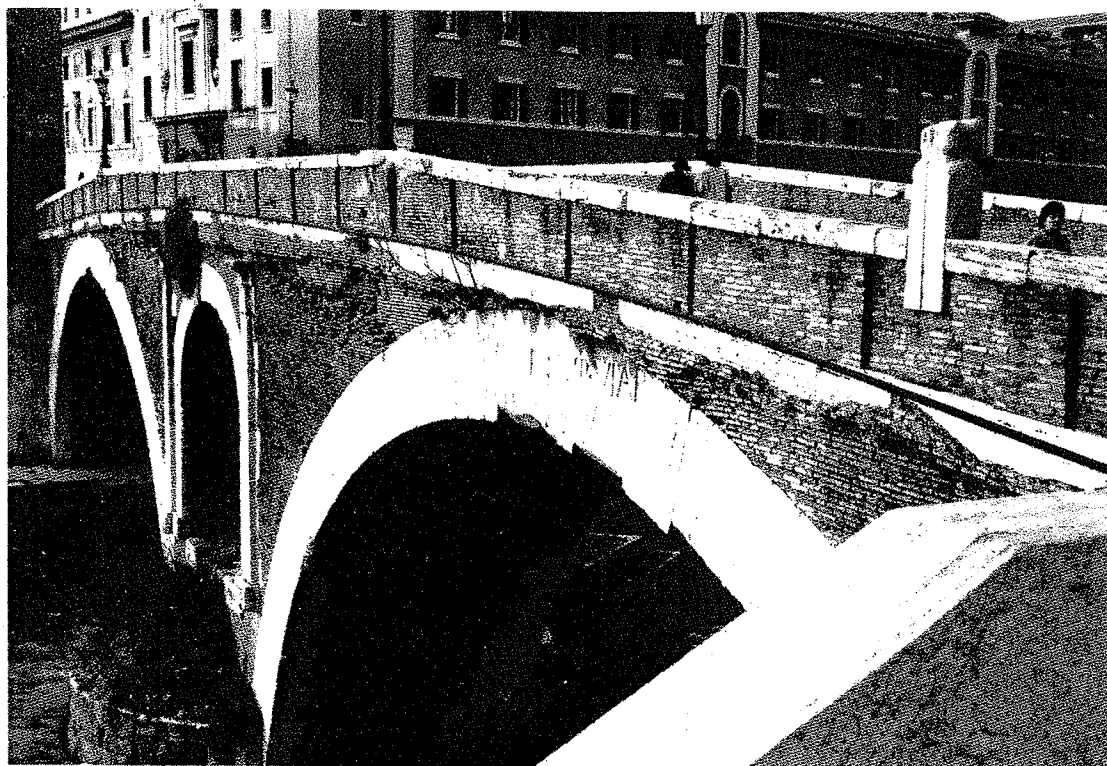
Figur 1. Den 60 m lange Ponte Fabrizio blev anlagt 64 år før vor tidsregning. Foto: Niels Mejlhede Jensen.

Broen bærer en interessant inskription. Den fortæller at bygmestrene måtte give en 40 års garanti for broens holdbarhed. Først efter 41 år ville de få det depositum igen, som de havde stillet i kaution for arbejdets ordentlige udførelse.

Bygmestrene havde i øvrigt andre incitamenter til at lave et hæderligt arbejde; en byggeskandale kunne let ende i kort proces.

I år 1585 fandt pave Sixtus V det nødvendigt at restaurere broen. 4 dygtige arkitekter blev sat på sagen, men de blev så uenige om opgaven, at det udviklede sig til en skandale. Arbejdet blev dog fuldført, men bagefter lod paven dem halshug-

ge på broen for deres lidet kristelige opførsel. Til minde om episoden lod paven en skamstøtte rejse med 4 afhuggede hoveder; de 4 som ikke havde kunnet enes i livet er nu til evig tid tvunget til hinandens nære selskab. Ingen romer benævner broen Ponte Fabrizio, men Ponte Quattro Capi; de 4 hoveders bro. Se Figur 2.



Figur 2. En skamstøtte med 4 arkitekters afhuggede hoveder blev rejst på broens kant til minde om en byggeskandale i 1585. Foto: Niels Mejlhede Jensen.

Broen står endnu. I over 2000 år har de elegante og spændstige brobuer modstået flodens undertiden voldsomme strøm.*

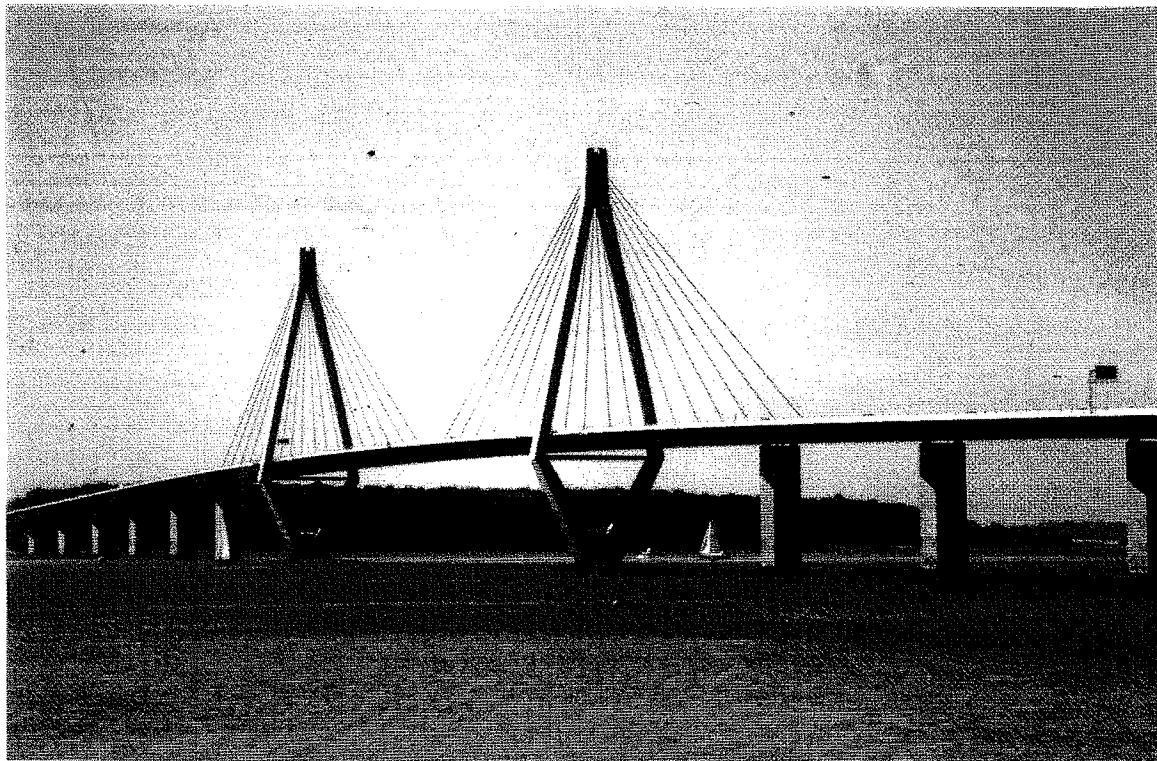
For dagens moderne betonbroer tales om levetider på 100 år. Det er lang tid i betragtning af at der knap er 10 års erfaring med de moderne betonblandinger som anvendes. Se Figur 3.

Beregning af 100 års levetid er baseret på fremskrivning af nedbrydningsmekanismer - traditionelle nedbrydningsmekanismer.

Dette indebærer en fare: er fremskrivningen korrekt? - har moderne betoner moderne nedbrydningsmekanismer, som ikke tages i regning?

*Frit efter /119/, /120/, /121/ og /122/.

Det har betydelige økonomiske konsekvenser at fokusere på forkerte egenskaber.



Figur 3. Dagens moderne betonbroer designs til en levetid på 100 år. Farøbroen fotograferet af Niels J Gimsing.

Dette projekt omhandler hovedsagelig 2 fænomener i den hærden-
de beton: autogen deformation og autogen RF-ændring. Begge fæ-
nomener blev registreret og diskuteret i 1940'erne af cement-
forskningens foregangsmand, T.C.Powers, men har siden da ikke
fået nævneværdig opmærksomhed; autogen deformation og autogen
RF-ændring er uvæsentlig i en traditionel beton.

For en moderne eksotisk betonblanding kan de derimod have vital
betydning.

2 TERMINOLOGI

Inden for den del af beton/cementteknologien, som dette projekt omhandler, findes ikke en veletableret terminologi. Udtrykkenes anvendelse varierer mellem forfattere, således at flere udtryk benyttes om samme fænomen, og et udtryk benyttes om forskellige fænomener. Denne begrebsforvirring findes både på dansk, engelsk, tysk og fransk.

Under dette projekt er følgende terminologi anvendt, jf. Figur 4:

Autogen deformation:

Selvskabt deformation af faststoffets ydre geometri, uden stofudveksling med omgivelserne ved konstant temperatur. Med termodynamisk terminologi betyder autogen at processerne forløber isotermt i et lukket system.

Eksempler på autogen deformation: Selvudtørringssvind. Ekspansion ved læskning af MgO eller CaO hvor den nødvendige fugt stammer fra betonens blandevand. Ekspansion ved udkrystallisering af salte.

Eksempler på ikke-autogen deformation: Karbonatiseringsvind ved CO₂-tilførsel fra omgivelserne. Udtørringssvind ved fugtudveksling med omgivelserne. Sulfatekspansion som følge af kontakt med havvand. Temperaturtøjninger. Deformation pga. ydre kraftpåvirkninger.

På engelsk omtales autogen deformation hyppigt som "autogenous shrinkage" uanset, at der eventuelt sker ekspansion.

Autogen RF-ændring:

Selvskabt RF-ændring uden stofudveksling med omgivelserne ved konstant temperatur.

Eksempler på autogen RF-ændring: Selvudtørring. RF-ændring pga. opløste salte i porevæsken.

Eksempler på ikke autogen RF-ændring: RF-ændring som følge af udtørring eller temperaturvariation.

Autogen deformation og autogen RF-ændring vil også forløbe ved stofudveksling med omgivelserne eller varierende temperatur. De autogene fænomener vil da blot overlejres og modificeres pga. de udefra kommende påvirkninger. Et temperaturfald vil således både medføre en sammentrækning og sinke udviklingen af f.eks. selvudtørringssvind.

Selvudtørring:

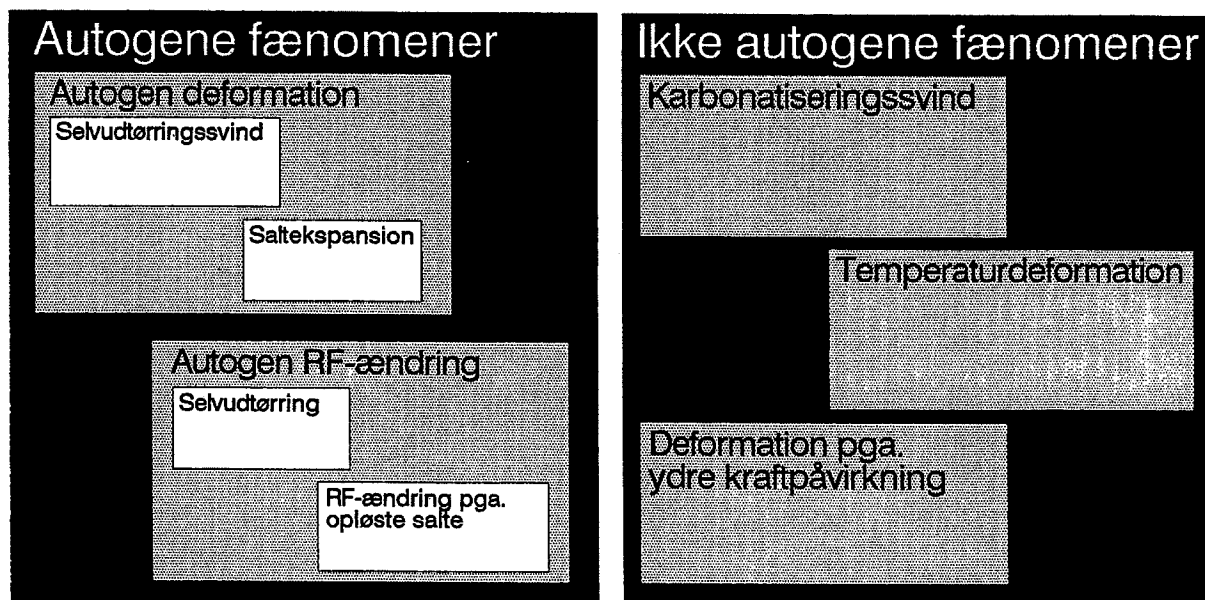
Sænkning af den relative luftfugtighed i cementpastaens porer pga. kemisk svind ved cements hydratisering. RF-sænkning som følge af opløste salte i porevæsken regnes ikke som selvudtørring. Kemisk svind ved andre reaktioner kan også forårsage selvudtørring, bl.a. mikrosilicas puzzolane reaktion.

Selvudtørringssvind:

Svind der er forbundet med RF-sænkningen fra selvudtørring.

Kemisk svind:

Reaktionsprodukterne ved cements hydratisering har et mindre volumen end det ureagerede cement og vand. I en afbundet cementpasta medfører det en indre poredannelse, som kan følges f.eks. ved vandindsugning. Betegnelsen har givet anledning til misforståelser pga. ordet "svind". "Svind" anvendes normalt om ydre deformationer.



Figur 4. Eksempler på den anvendte terminologi illustreret grafisk. Selvudtørring og selvudtørringssvind er ægte delmængder af henholdsvis autogen RF-ændring og autogen deformation.

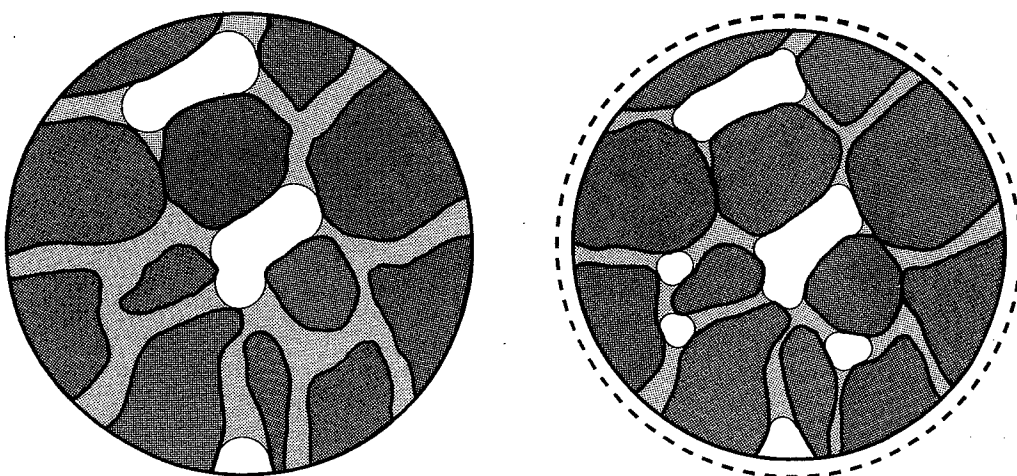
3 TEORI

3.1 Selvudtørring og selvudtørringssvind

Selvudtørring og selvudtørringssvind forårsages af kemisk svind ved hydratisering. Denne forklaring er velaccepteret, men kun ganske få har undersøgt, om den faktisk er korrekt. En gennemgang af disse undersøgelser gives i det følgende. I Figur 5 er fænomenet skematiseret. Figuren illustrerer følgende konsekvenser af cements hydratisering:

- væskemængden mindskes pga. binding i reaktionsprodukter
- faststofandelen øges og porestrukturen forfines
- dannelse af luftporer pga. kemisk svind
- mindskelse af væskeoverfladernes meniskradius.

Reduktion af meniskradius korresponderer med en RF-sænkning og en trækspændingsstigning i væskefasen, jf. Kelvins ligning i afsnit 3.2.2.2. Stigningen i væsketrækspænding øger trykbelastningen af faststofskelettet og medfører derfor et ydre svind; selvudtørringssvind.



Figur 5. Simplificeret gengivelse af tværsnit i cementpasta for beskrivelse af selvudtørring. Venstre: lav hydratiseringsgrad, højre: høj hydratiseringsgrad. I figuren skelnes kun mellem faststof (mørk grå), væske (lys grå) og luftfyldte porer. Fasefordeling, partikelform, m.m. skal ikke opfattes rigoristisk. Analytiske udtryk for fasefordelingen i en hærtnende cementpasta er givet i afsnit 3.2.1.

HYPOTESE:

Som resultat af cementens kemiske svind ved hydratisering sker der en tømning af pastaens porer. Dette medfører en sænkning af den relative luftfugtighed, selvudtørring, og et svind, selvudtørringssvind.

VERIFIKATION:

Eksperimenter af L'Hermite et al. /43/ sandsynliggør, at selvudtørringssvind skyldes kemisk svind ved cementens hydratisering.

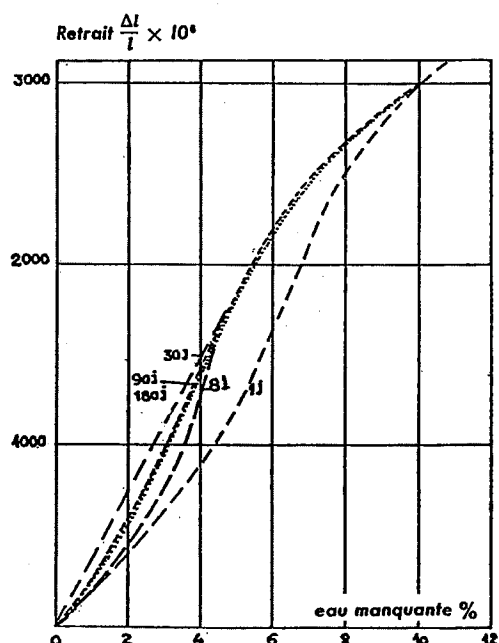
For cementpasta med $v/c=0.25$ bestemmes sammenhørende værdier af svind og vandtab. Målingerne gennemføres på cementpasta, der opbevares på 2 forskellige måder:

1) Vandmættet lagring i henholdsvis 1, 8, 30, 90 og 180 døgn, og dernæst udtørring. Under udtørringen bestemmes sammenhængen mellem vandtab og svind.

2) Lagring uden fugtudveksling med omgivelserne. For denne pasta bestemmes sammenhørende værdier af selvudtørringssvind og kemisk svind, dvs. mængden af tomme porer. Disse opstår som følge af cementens hydratisering. De tomme porer repræsenterer et vandtab sammenlignet med vandmættet lagring.

Figur 6 viser svind-vandtab-kurverne. Det ses at 1) kun varierer lidt som funktion af tiden, og forløbet af 2) ligger midt i denne kurveskare. Uanset om et vandtab skyldes udtørring eller selvudtørring medfører det således samme svind.

Bemærk at mængden af tomme porer under 2) ikke er bestemt direkte ved en kemisk svind måling. Problemet ved kemisk svindmåling er, at den foregår ved fri vandindsugning. Cementen reagerer anderledes under disse betingelser end i et lukket system som ved selvudtørring, jf. bl.a. Figur 21. Mængden af tomme porer er bestemt via en serie målinger af kemisk bundet vand på cementpasta, der hydratiserer forseglet. Med kendskab til forholdet mellem kemisk svind og kemisk bundet vand er mængden af tomme porer beregnet.



Figur 6. Svind som funktion af vandtab ved $v/c=0.25$, dels for 1) udtørring efter angivne terminer og 2) selvudtørring (punkteret). Svind og vandtab er udmålt i forhold til vandmættede referencer. Efter /43/.

Buil /26/ har udført lignende eksperimenter. Efter 48 h hydratisering ved $v/c=0.26$ foretages følgende målinger:

1) Hastigheden af det kemiske svind. Denne omregnes til en vandtabshastighed, jf. ovenstående pkt. 2): $f_1 = \frac{dW_s}{dt} \Big|_{t=48h}$

2) Hastigheden af selvudtørringssvindet: $f_2 = \frac{de_s}{dt} \Big|_{t=48h}$

3) Udtørringssvind i forhold til vandtab: $f_3 = \frac{de_u}{dW_u} \Big|_{t=48h}$

Buil konstaterer at $\frac{f_2}{f_1} = \frac{\left(\frac{de_s}{dt}\right)}{\left(\frac{dW_s}{dt}\right)} = \frac{de_s}{dW_s} \approx \frac{de_u}{dW_u} = f_3$

For de undersøgte pastaer medfører cementens kemiske svind derfor samme svind som et vandtab til omgivelserne.

Måleresultater for svind pga. selvudtørring er under dette projekt sammenlignet med almindelig svind ved RF-ændringer i omgivelserne, se afsnit 6.1. Det konkluderes at disse to typer svind ikke adskiller sig størrelsesmæssigt fra hinanden.

Hypotesen er sandsynliggjort. Der er således ingen grund til at beskrive sammenhængen mellem selvudtørring og selvudtørringssvind anderledes end RF-ændring og udtørringssvind ved vandtab til omgivelserne. Denne konklusion anføres også af RILEM-kommision 42-CEA /23/.

3.2 Autogen RF-ændring

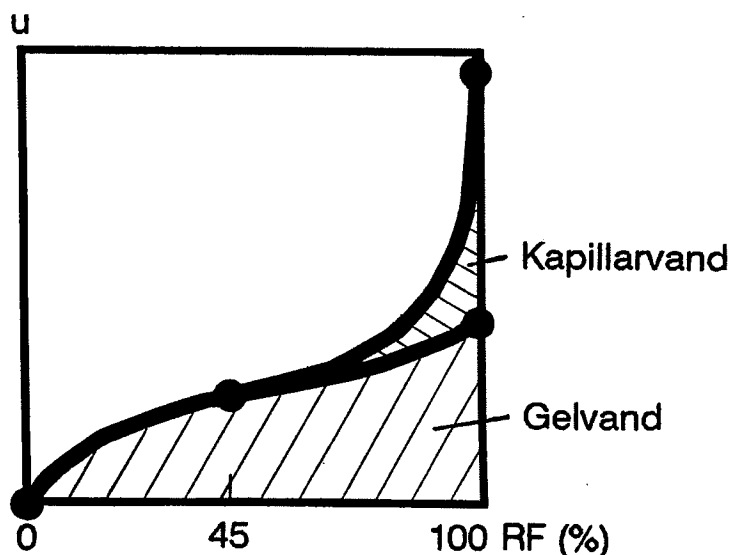
3.2.1 SELVUDTØRRING IFØLGE POWERS MODEL

Som følge af flere års intens forskningsarbejde fremlagde Powers og Brownyard i 1948 en model for fasesammensætning af hårdnet portland cement /36/. Modellen er siden modificeret og genanalyseret, hovedsagelig af Powers, og kaldes derfor Powers model.

Et centralt punkt ved Powers beskrivelse er opdelingen af det fordampelige vand i gelvand og kapillarvand. Gelvand er en vandfase som er adsorberet på faststoffets overflade. Kapillarvand findes i de større hulrum og i kapillarporerne uden for rækkevidde af gelfaststoffets overfladekræfter. Da kapillarvandet er frit tilgængeligt for cementens hydratisering benævnes det også frit vand.

Vands bindingsgrad kan angives ved den RF, det står i ligevægt med. I Powers oprindelige model, som er beskrevet i PCA-bulletin 22 /36/, anføres gelvand at være i ligevægt med RF fra 0 til 100%. Kapillarvand er tilsvarende i ligevægt med RF=45-100%.

En overskuelig måde at betragte opdelingen på er vist med sorptionsisotermen i Figur 7.



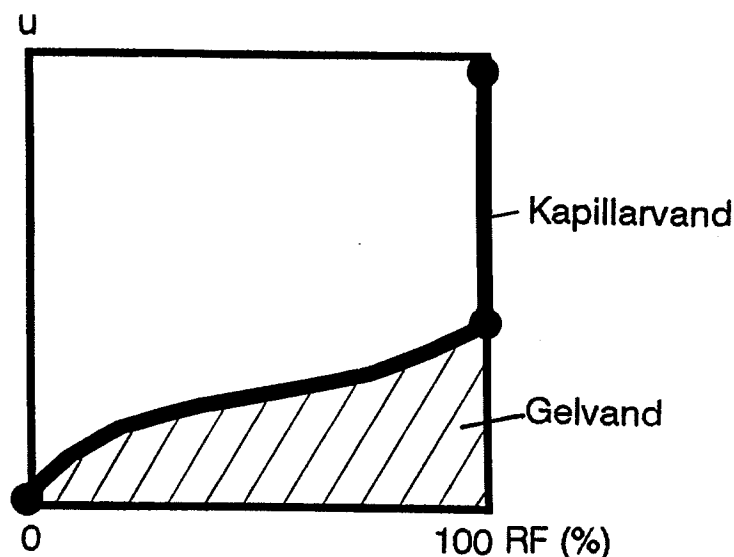
Figur 7. Skematisk sorptionsisoterm for cementpasta: fugtbrøk som funktion af RF. I Powers oprindelige model er gelvand i ligevægt med RF=0-100% og kapillarvand med RF=45-100%.

Specielt for at kunne gennemføre beregning af selvudtørring omformulerede Powers sin model /99/, /22/.

Argumentationen er følgende, jf. Figur 7: RF-ændringer nær 100%

vil overvejende berøre kapillarvandet og kun i et beskedent omfang gelvandet. Tilsvarende vil RF-ændringer i intervallet 0-ca. 80% hovedsagelig berøre gelvandsmængden.

Simplifikationen af den oprindelige beskrivelse fremgår af Figur 8: gelvand er i ligevægt med 0-100% RF og kapillarvand med 100% RF. Denne model benævnes "Powers simplificerede model".



Figur 8. I Powers simplificerede model er gelvand i ligevægt med RF=0-100% og kapillarvand med RF=100%. Kapillarvandet udgøres således af den lodrette del af kurven ved 100% RF, og gelvandet af vandmængden under 100% RF.

I litteraturen er fremført andre tolkninger af begreberne gel- og kapillarvand, bl.a. /30/, disse vil ikke blive berørt her.

Det unikke ved Powers model er, at den kvantificerer hydratiseringsprocessen. Herved muliggøres beregning af bl.a. selvudtørring.

Ifølge Powers simplificerede model er kapillarvand i ligevægt med 100% RF. En cementpasta, som hydratiserer forseglet, vil derfor have en RF på 100%, så længe der er kapillarvand til stede.

På det tidspunkt, hvor kapillarvandet er opbrugt, indtræder selvudtørringen; cementen begynder da at reagere med det hårdere bundne gelvand, som står i ligevægt med RF<100% - RF sænkes. Dette er i øvrigt forbundet med en sænkning af reaktionshastigheden, jf. bl.a. Figur 21.

I notatet "Stofomsætning" i rapporten "Bilag" er udledt udtryk til beskrivelse af stoffordelingen i cementpasta under hærdeningen. Formlerne er baseret på Powers model. I en cementpasta uden mikrosilica findes følgende udtryk:

$$V_{k.v} = \frac{v/c}{v/c+0.32} - 1.4 \cdot \left(1 - \frac{v/c}{v/c+0.32}\right) \cdot \alpha \quad (\text{kapillarvand}) \quad (1)$$

$$V_{g.v} = 0.6 \cdot \left(1 - \frac{v/c}{v/c+0.32}\right) \cdot \alpha \quad (\text{gelvand}) \quad (2)$$

$$V_p = 0.2 \cdot \left(1 - \frac{v/c}{v/c+0.32}\right) \cdot \alpha \quad (\text{luftfyldte porer}) \quad (3)$$

$$V_{ce} = \left(1 - \frac{v/c}{v/c+0.32}\right) \cdot (1 - \alpha) \quad (\text{cement}) \quad (4)$$

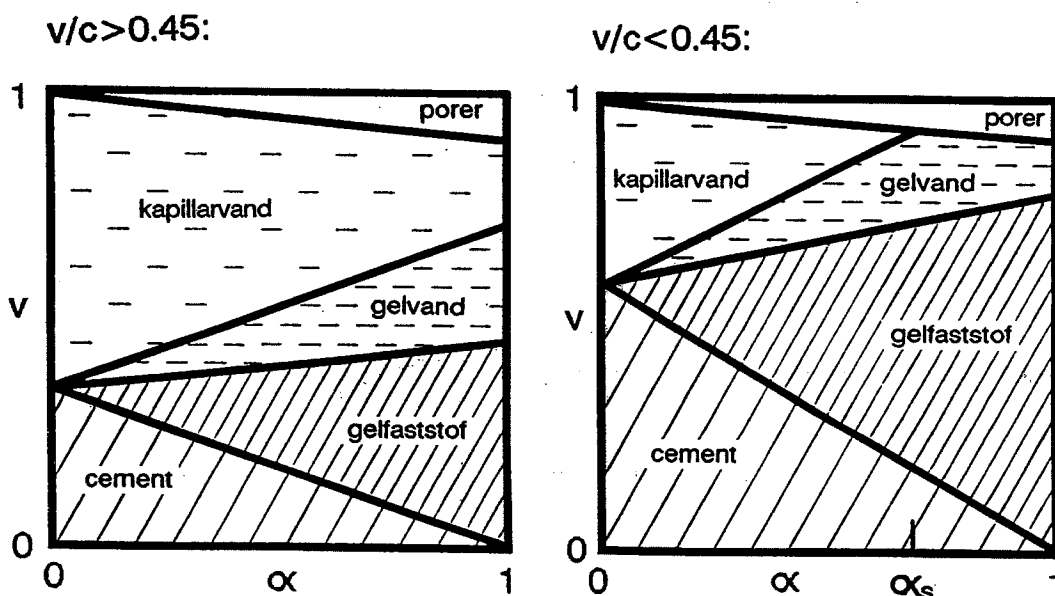
$$V_{g.f} = 1.6 \cdot \left(1 - \frac{v/c}{v/c+0.32}\right) \cdot \alpha \quad (\text{gelfaststof}) \quad (5)$$

Med v/c givet er det således muligt at optegne volumenforholdene som funktion af α .

Når cementmængden øges, dvs. v/c sænkes, vil der ske et stigende forbrug af kapillarvand. Ved et bestemt v/c vil cementen netop opbruge kapillarvandet ved fuldstændig hydratisering.

Det v/c , hvor cementen netop forbruger kapillarvandet under fuldstændig hydratisering, er bestemt af $V_{k.v}=0$ for $\alpha=1$; kapillarvandet er opbrugt ved en hydratiseringsgrad på 1. Indsættes denne betingelse i (1) findes: $v/c \approx 0.45$

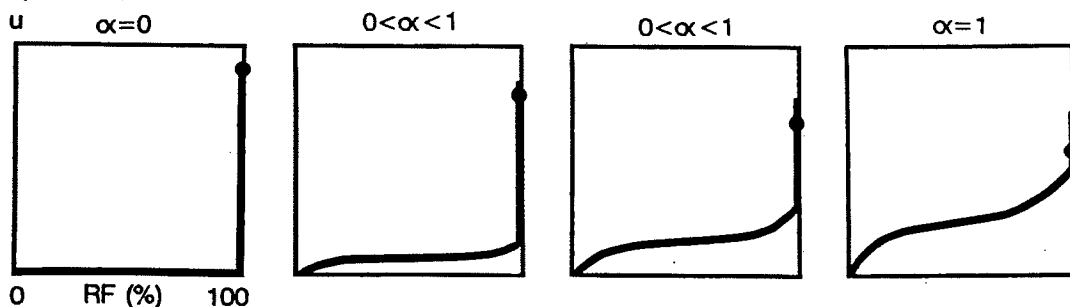
Det resulterende diagram kan inddeles i to tilfælde: i Figur 9 er volumenforholdene skematiseret for v/c henholdsvis større og mindre end 0.45. Bemærk at diagrammerne gælder for et lukket system - dvs. uden fugtudveksling med omgivelserne. Hvis der f.eks. sker en fordampning, vil dette reducere kapillarvandsmængden yderligere.



Figur 9. Volumenandele, V , for komponenter i cementpasta som funktion af hydratiseringsgraden, α . Ved $v/c < 0.45$ opbruges kapillarvandet ved hydratiseringsgraden α_s .

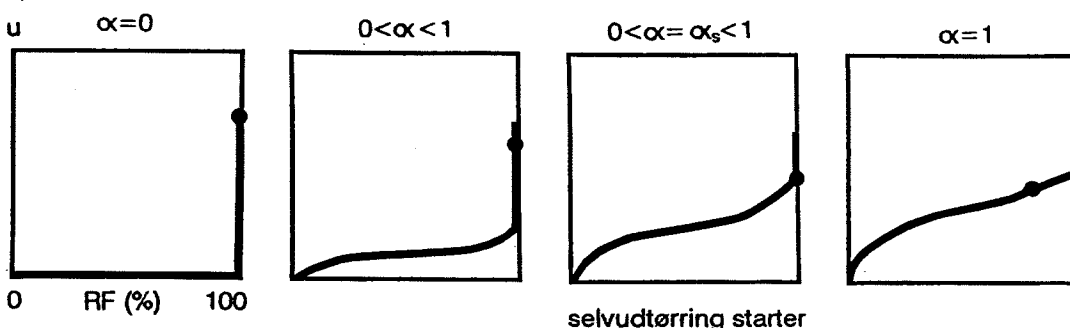
I Figur 10 og Figur 11 er forløbet tilsvarende beskrevet med sorptionsisotermer.

$v/c > 0.45$:



Figur 10. Hydratiseringsprocessen efter Powers simplificerede model skematisk beskrevet med sorptionsisotermer. Ved stigende hydratiseringsgrad forbruges kapillarvandet, og gelvandsmængden øges. Det markerede punkt angiver den aktuelle tilstand efter forsegleet hydratisering.

$v/c < 0.45$:



Figur 11. Ved $v/c < 0.45$ forbruges alt kapillarvandet under hydratiseringen. Dette medfører, at RF sænkes under 100%. Selvudtørringen starter for $\alpha = \alpha_s$, jf. Figur 9.

Opfattes Powers simplificerede model rigoristisk betyder dette, at selvudtørring ikke forekommer i cementpastaer med $v/c > 0.45$. Og for en cementpasta med $v/c < 0.45$ vil selvudtørringen starte momentant ved den hydratiseringsgrad, hvor kapillarvandet netop er opbrugt.

Powers simplificerede model skal ikke opfattes så firkantet; i virkeligheden er sorptionsisotermerne snarere meget stejle op mod 100% RF end fuldstændig lodrette, se f.eks. Figur 15. En pasta med $v/c > 0.45$ kan derfor godt have en svag RF-sænkning fra selvudtørring.

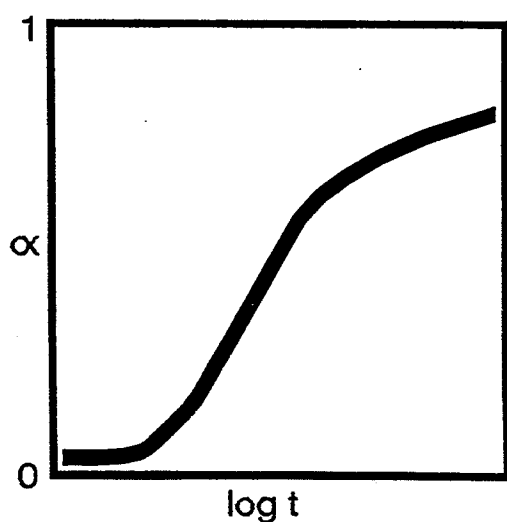
Beregningsresultatet bør tolkes således: v/c er en vigtig parameter. Med et højt v/c er selvudtørringen beskeden, men sænkes v/c , øges selvudtørringen.

3.2.1.1 Selvudtørrings tidsmæssige forløb

Selvudtørringens tidsmæssige forløb kan formelt beregnes ud fra velkendte sammenhænge:

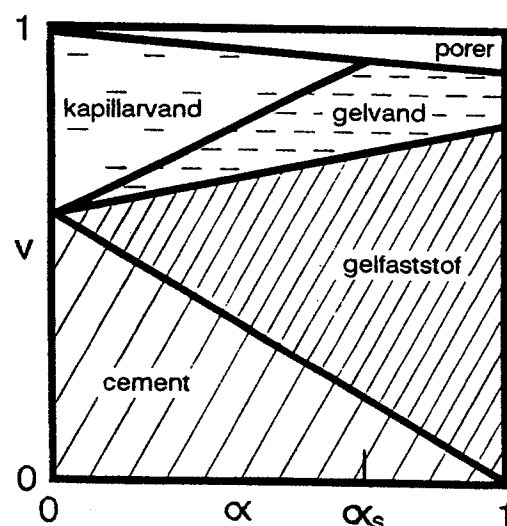
- 1) hydratiseringens tidsmæssige forløb, Figur 12
- 2) vandbalance under hydratiseringen, Figur 13
- 3) sorptionsisotermen, Figur 14

Til et givet tidspunkt kan hydratiseringsgraden, α , aflæses af Figur 12. Ved denne α kan indholdet af fordampeligt vand (kapillarvand + gelvand) bestemmes med Figur 13. Med kendskab til vandindholdet angiver sorptionsisotermen RF, Figur 14.

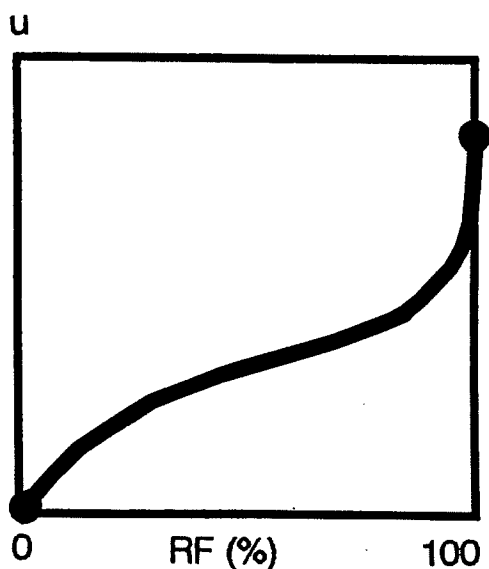


Figur 12. Hydratiseringsgrad som funktion af tid, skematisk. Kurven kan f.eks. optegnes på baggrund af kemisk svind, kemisk bundet vand m.m.

$v/c < 0.45$:



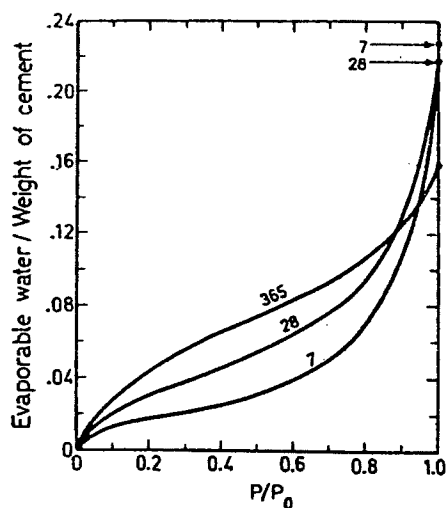
Figur 13. Diagram over komponenters volumenandele, v , under hydratiseringen. Baseret på Powers model.



Figur 14. Skematisk sorptionsisoterm for cementpasta: fordampeligt vand som funktion af RF. Kurven skal være en desorptionsisoterm, idet cementpastaen gennemgår en affugtning under selvudtørring.

Denne fremgangsmåde støder dog på betydelige vanskeligheder; forløbet af kurverne i Figur 12-Figur 14 er afhængig af v/c , hydratiseringsgrad, hydratiseringstemperatur, cementtype, tilsætningsstoffer m.m. Specielt sorptionsisotermen er særdeles følsom over for sådanne ændringer. I det følgende vises eksempler på, hvordan forløbene modificeres.

Sorptionsisotermen udvikles kraftigt som funktion af hydratiseringsgraden. Figur 15 viser et eksempel på udvikling af adsorptionsisotermen. Specielt ved høje RF omkring 80-100% er der betydelig hysteres, og dermed forskel på ad- og desorptionsisotermen. De viste adsorptionsisoterner skal derfor kun illustrere, hvorledes forløbene principielt ændres.



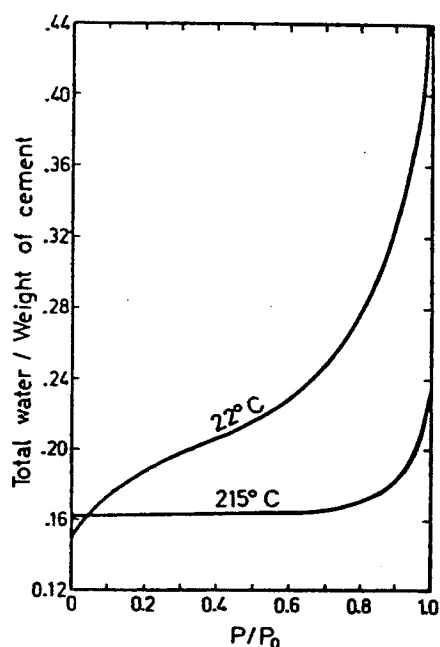
Figur 15. Udvikling af adsorptionsisotermen som følge af stigende hydratisering. Hærdetid i døgn er anført på kurverne. $v/c=0.31$. Målingerne stammer fra /23/. Ved beregning af selvudtørring skal anvendes sorptionsisoterner til betydeligt flere terminer - ellers bliver beregningsnøjagtigheden for dårlig.

De viste sorptionsisoterner er i øvrigt for cementpasta, som har været vandlagret under hærdeningen. Hvis der sker en delvis udtørring under hydratiseringen vil porer tømmes for vand, og hydratiseringsprodukter kan ikke udfældes her. Der må således forventes at være forskel på porestrukturen for en pasta, der

er vandmættet under hærdeningen og en pasta, der holdes forseglet og dermed selvudtørrer /126/. Hvordan porestrukturen og sorptionsisotermen modificeres pga. hydratisering ved faldende RF er ukendt.

De angivne terminer i Figur 15 vil heller ikke stemme overens med den faktiske tid - når RF sænkes under 100% sker der et drastisk fald i reaktionshastighed, jf. Figur 21 og Figur 22.

I Figur 16 er hærdetemperaturen og i Figur 17 vand-cement-tallets indflydelse på sorptionsisotermen illustreret.



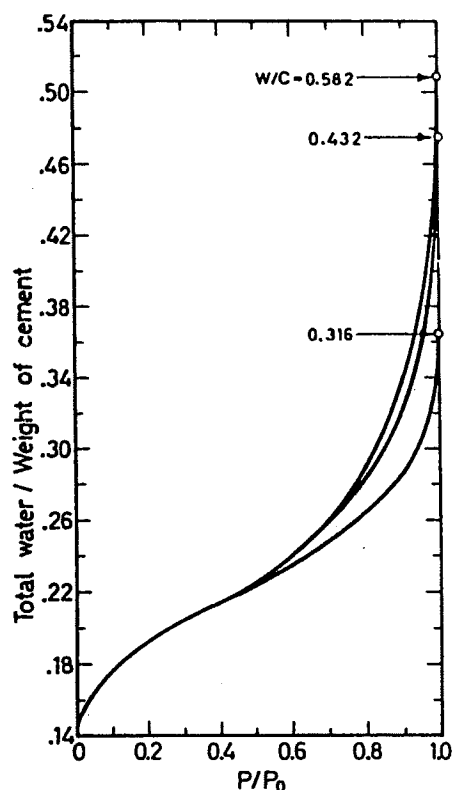
Figur 16. Eksempel på modifikation af adsorptionsisoterm ved ændring af hærdetemperatur. Bemærk at de angivne vandindhold inkluderer kemisk bundet vand. Målingerne stammer fra /36/.

Fasesammensætningen under hydratiseringen, Figur 13, har endvidere været diskuteret.

Powers anførte oprindeligt, at hydratiseringen kun kan forløbe, når der er kapillarvand til stede /36/. Dette svarer til at videre reaktion blokeres, når en kritisk minimumsporrøsitet opnås, den såkaldte gelporrøsitet. Siden har flere referencer angivet måleresultater i modstrid med dette. Forsøg af bl.a. Mills /30/ viser, at cementreaktionen forløber så længe, der er fordampeligt vand til stede.

Hvorvidt forskellen skyldes f.eks. cementtype er uklart, men hovedparten af publicerede forsøg stemmer med Mills. Figur 13 er derfor optegnet i overensstemmelse med dette: når kapillarvandet er opbrugt, sker videre reaktion med gelvandet.

Der er desuden stor usikkerhed omkring begrebet gelvand, bl.a. hvorvidt gelvand har en højere densitet end frit vand. Powers anførte oprindeligt at densiteten af gelvand er ca. 1100 kg/m³ /36/, mens Copeland senere angiver densiteten af gelvand til ca. 1000 kg/m³ /161/. Kurveforløbet i Figur 13, der afgrænser "gelvand" og "porer", afhænger af gelvandets densitet.

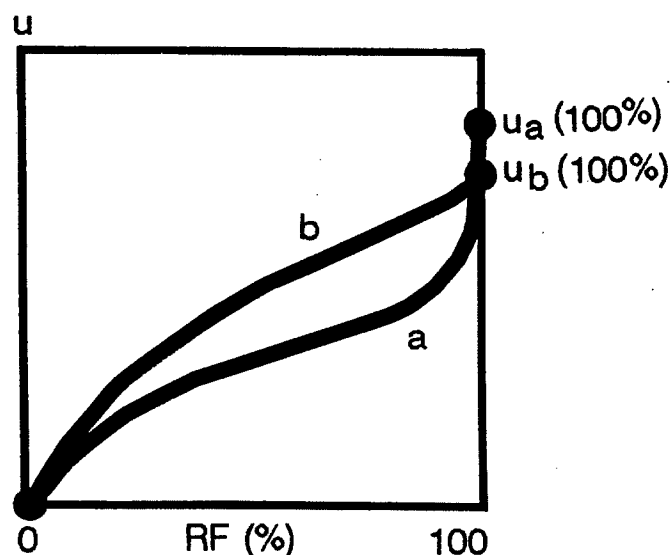


Figur 17. Eksempel på modifikation af adsorptionsisoterm ved ændring af v/c. Pastaernes hydratiseringsgrad er ens. Bemærk at de angivne vandindhold inkluderer kemisk bundet vand. Målingerne stammer fra /36/.

På denne baggrund må det konkluderes, at selvudtørringens tidsmæssige forløb er umulig at beregne; selv for en ordinær cementpasta uden tilsætningsstoffer, ved 20°C osv., er de fornødne eksperimentelle data ikke til stede i litteraturen.

Det er dog muligt at angive, hvordan en modifikation af forløbene i Figur 12-Figur 14 vil påvirke selvudtørringen.

En cement med et forøget kemisk svind vil f.eks. medføre øget tendens til selvudtørring alt andet lige. En ændring af sorptionsisotermen, som skitseret i Figur 18, vil også medføre øget tendens til selvudtørring.



Figur 18. Cementpastaen med desorptionsisotermen a er mindre udsat for selvudtørring end b; Et vandforbrug, Δu , ved cementshydratisering vil medføre et mindre RF-fald for a end b. Publicerede forsøgsresultater /109/ antyder, at mikrosilicatilsætning medfører en ændring af sorptionsisotermen fra a mod b.

3.2.2 SALTES INDFLYDELSE PÅ RF

Rent vand er i ligevægt med 100% RF. En vandig saltopløsning er derimod i ligevægt med $RF < 100\%$. Populært sagt, skyldes dette, at saltet fortynder vandet og dermed nedsætter vandets aktivitet.

Porevæsken i en cementpasta indeholder opløste salte. Dette medfører en RF-sænkning. RF-ændring som følge af opløste salte kan vejledende bestemmes med Raoults lov, der er udledt i det følgende.

3.2.2.1 Raoults lov

En komponents Gibbs-energi kan beskrives ved:

$$G_i = G_i^\ominus + RT \ln a_i$$

For en ideal gasfase er $a_g = \frac{p_g}{p^\ominus}$. For en ideal væskefase er

$a_l = \frac{x_l}{x^\ominus} = x_l$. Ved idealitet og ligevægt mellem en gas- og væskefase ($G_l = G_g$) haves således:

$$G_l^\ominus + RT \ln x_l = G_g^\ominus + RT \ln p_g - RT \ln p^\ominus \quad (5)$$

For $x_l = 1$ er $p_g = p_m \rightarrow$

$$G_l^\ominus + RT \ln 1 = G_g^\ominus + RT \ln p_m - RT \ln p^\ominus \quad (6)$$

Ved subtraktionen (5)-(6) findes:

$$RT \ln x_l = RT \ln \frac{p_g}{p_m} \rightarrow$$

$$x_l = \frac{p_g}{p_m} = RF$$

Det ses, at den relative luftfugtighed er proportional med molbrøken af vand. Denne sammenhæng er kendt som Raoults lov.

Antagelsen om ideal gasfase er særdeles god. Ioninteraktion i væskefasen kan derimod give store afvigelser fra idealitet. I sådanne tilfælde kan beregninger gennemføres med aktivitetskoefficienter: $a_i = \gamma_i \cdot x_i$, hvor γ_i antager værdien 1 ved idealitet.

Aktivitetskoefficienter kan ikke generelt beregnes, men forefindes tabelleret.

Ionerne i en cementpastas porevæske udgøres hovedsagelig af K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- og SO_4^{2-} /67/, /101/, /49/. Af disse forekommer Ca^{2+} og SO_4^{2-} kun i beskedne mængder; $Ca(OH)_2$ og $CaSO_4$ er tungt opløselige, mens f.eks. $NaOH$ og KOH er let opløselige. Opløseligheden er henholdsvis 0.022, 0.015, 27.3 og 20.0 mol/l ved $20^\circ C$ /111/.

Bidraget fra Ca^{2+} og SO_4^{2-} til RF-sænkning er ubetydeligt. Anvendes Raoults lov på en mættet $Ca(OH)_2$ -opløsning findes:

$$RF = \frac{55.5}{55.5 + 3 \cdot 0.022} = 99.9\%$$

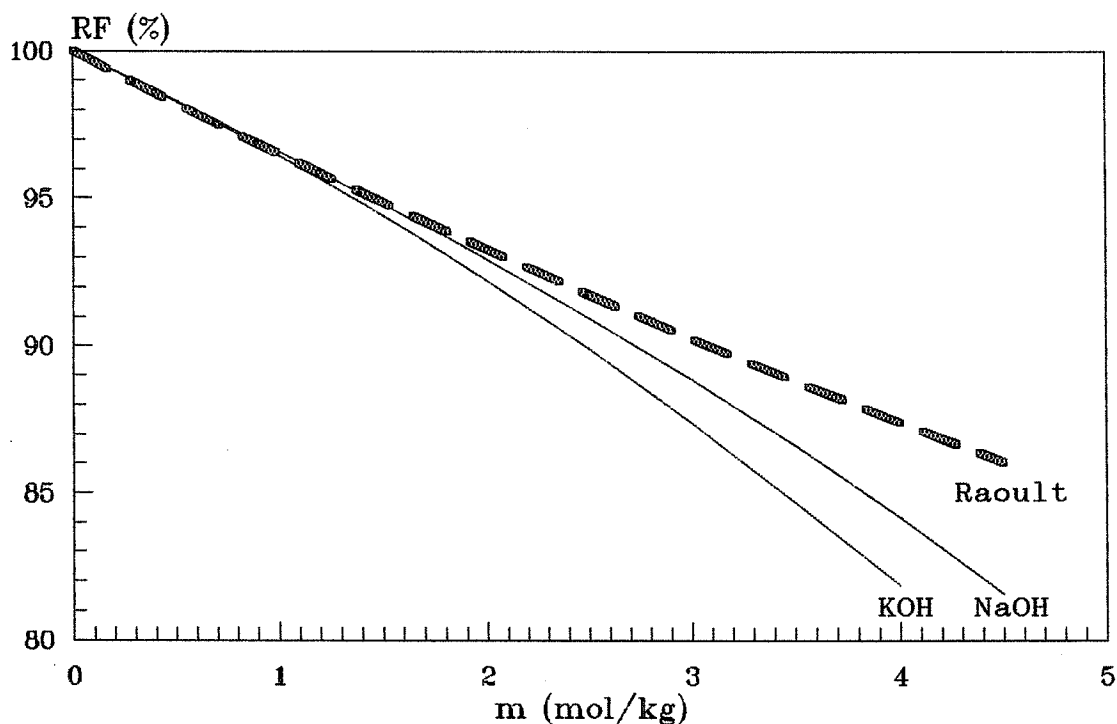
Det vil derfor være en god tilnærmelse af se bort fra Ca^{2+} og SO_4^{2-} .

For cementpasta er det overvejende alkalimetallforbindelserne, KOH og NaOH, som giver anledning til sænkning af den relative luftfugtighed /97/. Et eksempel på værdier for ionkoncentrationer i porevæsken er angivet i Tabel I - disse talværdier vil dog afhænge meget af cementtype, hærdningstid, v/c osv.

Na^+	K^+	Ca^{2+}	OH^-	SO_4^{2-}
263	613	1	788	23

Tabel I. Målte ionkoncentrationer (mmol/l) i en cementpastas porevæske. Fra /67/.

Relativ luftfugtighed over vandige opløsninger af NaOH og KOH er beregnet efter /115/ og optegnet i Figur 19. Værdier beregnet med Raoults lov for mono-mono-valente salte er også angivet. Som det ses ligger kurverne for NaOH og KOH tæt på den ideale. I praktisk henseende er forskellen først målbar ved en molalitet på 2 mol/kg: KOH-kurven afviger da ca. 1% RF fra idealitet. Dette svarer til ca. 93% RF.



Figur 19. Relativ luftfugtighed over vandige opløsninger som funktion af saltmolalitet, m, ved 25°C. Den ideale kurve er beregnet for mono-mono-valente salte med Raoults lov.

Porevæsken i en cementpasta kan med god tilnærmelse betragtes som en ideal opløsning, jf. Figur 19. Måleusikkerhed taget i betragtning vil en RF-sænkning ned til ca. 93% pga. salte kunne beregnes som for en ideal opløsning. Afvigelsen herved udgør maksimalt ca. 1% RF.

3.2.2.2 Kelvins ligning

RF-sænkning i et poresystem kan også opstå som følge af meniskdannelse, jf. afsnit 3.3.1. RF-sænkning pga. menisker kan beregnes med den såkaldte Kelvin ligning. I det følgende udledes Kelvins ligning samt en kombination af Kelvins ligning og Raoults lov. Kombinationen af Kelvins ligning og Raoults lov angiver RF-sænkningen ved samtidig meniskdannelse og opløste salte.

Termodynamisk ligevægt mellem vand og vanddamp kan udtrykkes ved: $G_l = G_g$. Andres gasfasens Gibbs-energi dG_g , f.eks. som følge af en trykændring, kræver bevaret ligevægt, at væskefasens Gibbs-energi også ændres dG_l : $dG_l = dG_g$.

Ifølge Gibbs-Duhem ligningen kan det infinitesimale arbejde for en trykændring ved konstant temperatur beskrives af: $dG = Vdp$. Hermed haves:

$V_l dp_l = V_g dp_g$. Antages gasfasen ideal, $V_g = \frac{RT}{p_g}$, og væskefasen inkompressibel, $V_l = \frac{M}{\rho}$, haves:

$$RT \frac{dp_g}{p_g} = \frac{M}{\rho} dp_l \rightarrow$$

$$RT d \ln p_g = \frac{M}{\rho} dp_l$$

Med grænsebetingelsen $p_l = p^\Theta$ for $p_g = p_m$ (7) findes:

$$\int_{p_m}^{p_g} RT d \ln p_g = \int_{p^\Theta}^{p_l} \frac{M}{\rho} dp_l \quad (8)$$

\Rightarrow

$$RT \ln \frac{p_g}{p_m} = \frac{M}{\rho} (p_l - p^\Theta)$$

Selv ved ganske små damptrykssænkninger er $|p_l| > |p^\Theta|$. Herved reduceres udtrykket til:

$$\ln \frac{p_g}{p_m} = \frac{M}{\rho RT} p_l \quad (9)$$

Ved kraftligevægt for en cirkulærcylindrisk pore er

$\sigma 2\pi r \cos \theta = -p_l \pi r^2 \rightarrow p_l = -\frac{2\sigma \cos \theta}{r}$. Indsættelse i (9) og omordning af led giver:

$$RF = \frac{p_g}{p_m} = \exp\left(-\frac{2\sigma M \cos \theta}{r \rho RT}\right)$$

Dette er Kelvins ligning.

Udregningen er gennemført for en ren vandfase. Hvis der er

opløste stoffer i denne, ændres grænsebetingelsen (7). Antages Raoults lov at gælde, haves grænsebetingelsen: $p_1 = p^\ominus$ for $p_g = p_m \cdot X_1$. Forudsættes vands partielle molære volumen, V_1 , at være uafhængig af opløste salte, giver indsættelse i (8) og tilsvarende udledning:

$$RF = \frac{p_g}{p_m} = X_1 \cdot \exp\left(-\frac{2\sigma M \cos\theta}{r\rho RT}\right)$$

Denne formel er særdeles enkel; den resulterende RF pga. samtidig meniskdannelse og opløste salte, er et simpelt multiplum af RF fra salte alene og RF fra menisker alene.

θ er kontaktvinklen mellem væsken og faststoffet. Den afhænger både af RF /112/ og opløste salte /113/ i porevæsken. Da θ er vanskelig at bestemme sættes den for enkelheds skyld normalt til 0° , svarende til $\cos(\theta) = 1$ /112/, /100/.

Værdien 0° er ikke valgt fuldstændig arbitrært. For silikatmaterialer som quartz og orthoklas er kontaktvinklen faktisk 0° /114/, og for alle materialer er θ teoretisk set 0° ved 100% RF /116/. I øvrigt er $\cos(\theta)$ ret ufølsom over for ændringer i θ nær 0° ; f.eks. $\cos(20^\circ) = 0.94 \approx 1$.

σ er væskens overfladespænding. Ofte indsættes værdien for rent vand, ca. 73 mN/m. Denne værdi er dog urealistisk at benytte i praksis. Den opnås kun for ekstem rent vand, f.eks. efter tri-destillering. Selv ganske små mængder opløste stoffer nedsætter den drastisk. Målinger viser, at 55 mN/m kan anvendes som overlagsværdi for cementpastaporevæskens overfladespænding. Se notatet "Overfladespænding" i rapporten "Bilag".

3.2.3 MAKSIMAL RF-SÆNKNING

I kemisk henseende er cements hydratiseringsreaktion særdeles kompliceret:

- hydratiseringsreaktionen foregår ved kombineret væske/fast-stof-interaktion
- hydratiseringsreaktionen er langt fra termodynamisk ligevægt
- afhængig af reaktionsbetingelserne kan der dannes flere forskellige reaktionsprodukter (CSH).

En klassisk termodynamisk beskrivelse kan derfor kun blive vejledende.

En omfattende gennemgang af termodynamik i silikatsystemer er foretaget af Møedlov-Petrosjan /118/. På baggrund af denne kan følgende reaktionsligninger for C_3S , C_2S og C_3A opskrives - se henholdsvis Tabel II, Tabel III og Tabel IV.

1)	$C_3S + 2.17H \rightarrow C_2SH_{1.17}$	+ CH	Hillebrandit
2)	$C_3S + 3H \rightarrow 0.5C_3S_2H_3$	+ 3/2CH	Afwillit
3)	$C_3S + 13/6H \rightarrow 1/3C_4S_3H_{1.5}$	+ 5/3CH	Foshagit
4)	$C_3S + 13/6H \rightarrow 1/6C_6S_6H$	+ 2CH	Xonolit
5)	$C_3S + 8/3H \rightarrow 1/6C_5S_6H_3$	+ 13/6CH	Riversideit
6)	$C_3S + 37/12H \rightarrow 1/6C_5S_6H_{5.5}$	+ 13/6CH	Tobermorit
7)	$C_3S + 47/12H \rightarrow 1/6C_5S_6H_{10.5}$	+ 13/6CH	Plombierit
8)	$C_3S + 19/6H \rightarrow 1/3C_2S_3H_{2.5}$	+ 7/3CH	Gyrolit
9)	$C_3S + 7/2H \rightarrow 1/2CS_2H_2$	+ 5/2CH	Okenit

Tabel II. Reaktionsligninger for hydratisering af C_3S . Ud for hver reaktionsligning er anført mineralogisk betegnelse for det dannede calciumsilikathydrat.

1)	$C_2S + 1.17H \rightarrow C_2SH_{1.17}$		Hillebrandit
2)	$C_2S + 2H \rightarrow 0.5C_3S_2H_3$	+ 1/2CH	Afwillit
3)	$C_2S + 7/6H \rightarrow 1/3C_4S_3H_{1.5}$	+ 2/3CH	Foshagit
4)	$C_2S + 7/6H \rightarrow 1/6C_6S_6H$	+ CH	Xonolit
5)	$C_2S + 5/3H \rightarrow 1/6C_5S_6H_3$	+ 7/6CH	Riversideit
6)	$C_2S + 25/12H \rightarrow 1/6C_5S_6H_{5.5}$	+ 7/6CH	Tobermorit
7)	$C_2S + 35/12H \rightarrow 1/6C_5S_6H_{10.5}$	+ 7/6CH	Plombierit
8)	$C_2S + 13/6H \rightarrow 1/3C_2S_3H_{2.5}$	+ 4/3CH	Gyrolit
9)	$C_2S + 5/2H \rightarrow 1/2CS_2H_2$	+ 3/2CH	Okenit

Tabel III. Reaktionsligninger for hydratisering af C_2S . Ud for hver reaktionsligning er anført mineralogisk betegnelse for det dannede calciumsilikathydrat.

- 1) $C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$
- 2) $C_3A + 15H \rightarrow 3/4C_4AH_{19} + 1/4AH_3$
- 3) $C_3A + 21/2H \rightarrow 3/4C_4AH_{13} + 1/4AH_3$ Hydrocalumit
- 4) $C_3A + 9H \rightarrow C_2AH_8 + CH$

Tabel IV. Reaktionsligninger for hydratisering af C_3A . Kun C_4AH_{13} er mineralogisk navngivet.

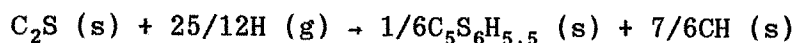
Ifølge termodynamikkens 2' hovedsætning er der for ethvert system netop et bestemt kriterium, som bestemmer retning af samt mulighed og grænser for spontane reaktioner. For systemer ved konstant tryk og temperatur er dette kriterium Gibbs-energi, G , og en nødvendig forudsætning for spontane processer er at $\Delta_r G < 0$.

Ligevægtskriteriet for de anførte reaktionsligninger kan beregnes med de termokemiske data i Tabel V.

Komponent	G_{298}^{\ominus} (kJ/mol)
$C_2SH_{1.17}$	-2430.18
$C_3S_2H_3$	-4304.25
$C_4S_3H_{1.5}$	-5487.22
C_6S_6H	-9147.67
$C_5S_6H_3$	-8961.81
$C_5S_6H_{5.5}$	-9574.85
$C_5S_6H_{10.5}$	-10771.4
$C_2S_3H_{2.5}$	-4389.52
CS_2H_2	-2769.88
C_3AH_6	-4971.29
C_4AH_{19}	-8757.11
C_4AH_{13}	-7321.31
C_2AH_8	-4780.41
AH_3	-2293.51
C_3S	-2735.13
C_2S (B)	-2146.16
C_3A	-3378.10
CH	-897.185
H	-228.702

Tabel V. Standard Gibbs fri energi for komponenter i reaktionsligningerne Tabel II - Tabel IV. De angivne værdier er for fast tilstandsform, dog gasform for H . Fra /118/.

Som eksempel gennemregnes ligning 6 fra Tabel III:



$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\ominus &= \sum G_{298, \text{produkter}}^\ominus - \sum G_{298, \text{reaktanter}}^\ominus \\ &= 1/6 \cdot (-9574.85) + 7/6 \cdot (-897.19) - ((-2146.16) + 25/12 \cdot (-228.70)) \\ &= -19.90 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Reaktions Gibbs fri energi ved ikke standard tilstand er:

$$\Delta_r G_{298} = \Delta_r G_{298}^\ominus + RT \ln K_a \quad (10)$$

$$\text{hvor } K_a = \frac{a_{CH}^{7/6} \cdot a_{C_3S_6H_5.5}^{1/6}}{a_{C_2S} \cdot a_H^{25/12}} \quad (11)$$

Da aktiviteten af faste stoffer er 1, og $a_H = \frac{p}{p^\ominus}$ hvis H_2O (g) antages ideal, findes: $K_a = \left(\frac{p^\ominus}{p}\right)^{25/12}$

Ved ligevægt er $\Delta_r G = 0$, dvs. (10) med (11) indsat og omordning af led giver:

$$p = p^\ominus \cdot \left(\exp\left(\frac{-\Delta_r G_{298}^\ominus}{RT}\right) \right)^{-\frac{12}{25}} = 101325 \cdot \left(\exp\left(\frac{19.90 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298.15}\right) \right)^{-\frac{12}{25}} = 2149 \text{ Pa}$$

Dermed haves: $RF = \frac{p}{p_m} = \frac{2149}{3167} = 68\%$ idet $p_m = 3167 \text{ Pa}$ ved 25°C /110/.

Analog gennemregning er gennemført for de øvrige reaktionsligninger i Tabel II - Tabel IV. Resultatet er opført i Tabel VI.

	RF (%)		
Nr.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A
1	0.00006	11	0.0011
2	0.11	5700	0.42
3	0.00008	23	0.056
4	0.00023	150	0.065
5	0.0027	140	
6	0.0072	68	
7	0.046	60	
8	0.013	120	
9	0.077	410	

Tabel VI. Ligevægts-RF (%) ved 25°C for reaktionsligningerne i Tabel II - Tabel IV. Værdierne er betydelig mere usikre end antallet af cifre indikerer.

Ligevægts-RF > 100% svarer til termodynamisk umulige processer. Herved bortfalder ligning 2, 4, 5, 8 og 9 for C_2S hydratisering. Hvilke af de øvrige ligninger der i praksis vil forløbe kan ikke udsiges med klassisk termodynamik. Dette bestemmes af kinetiske faktorer.

Reaktionsligning 1 er for alle 3 klinkerminerale den termodynamisk mest stabile, idet den medfører lavest ligevægts-RF. Hillebrandit vil derfor beregningsmæssigt være slutproduktet for C_2S og C_3S uanset, at der midlertidigt dannes et andet mineral, f.eks. tobermorit. Tobermorit vil før eller siden omdannes til hillebrandit. Dette har dog kun akademisk interesse, når omdannelsen tobermorit-hillebrandit kræver geologiske perioder for at forløbe.

/123/ har undersøgt reaktionsprodukter ved hydratisering af C_2S og C_3S . For C_2S angives det dannede calciumsilikathydrat at tilhøre tobermoritgruppen, en fællesbetegnelse for riversideit, tobermorit og plombierit, ligning 5, 6 og 7. I /124/ anføres, at C_2S ved hydratisering binder ca. 21 vægt-% vand kemisk. Med brug af molmasser kan den kemisk bundne vandmængde ved ligning 5, 6 og 7 i Tabel III bestemmes til henholdsvis 17, 22 og 31 vægt-%. Ligning 5 er termodynamisk umulig, jf. Tabel VI. I /159/ anføres, at hydratiseringsproduktet for C_2S er tobermorit.

Tobermoritdannelse, ligning 6, giver tydeligvis den bedste beskrivelse; produktet er termodynamisk muligt og overensstemmelsen med eksperimentelle data er god. /118/ har sammenlignet varmeudviklingsmåling med termodynamisk beregning på tobermoritdannelse. Dette giver også god overensstemmelse.

En tilsvarende gennemgang peger på afwillit som reaktionsprodukt ved C_3S -hydratiseringen. Afwillit er konstateret eksperimentelt af /123/, og /124/ anfører, at C_3S binder ca. 25 vægt-% vand kemisk; ved afwillitdannelse, ligning 2 i Tabel II, bindes 24 vægt-% vand.

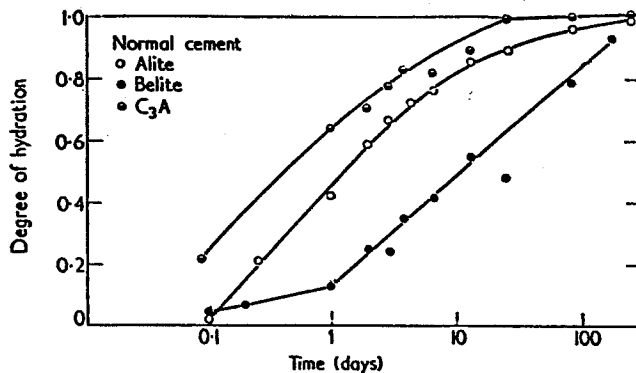
C_3A -reaktionen lader sig ikke simpelt beskrive ved en enkel reaktionsligning.

Uanset hvilke ligninger hydratiseringen af klinkerminerale beskriver ved, er tendensen den samme: C_3S og C_3A kan teoretisk set hydratisere ved meget lave RF - under 1% - mens C_2S -reaktionen må forventes at ophøre ved en betydelig højere RF-værdi. For ligning 6, som giver den bedste overensstemmelse med eksperimentelle data, er ligevægts-RF beregnet til 68%, jf. Tabel VI. Bemærk at usikkerheden på tallet er betydelig større, end antallet af cifre antyder. På grund af usikkerhed på de termokemiske data indiceres kun et niveau, f.eks. $70 \pm 10\%$ RF.

3.2.3.1 Indvirken på selvudtørring

Som nævnt er kinetiske faktorer bestemmende for hvilke reaktionsprodukter, der i praksis dannes. Dette forhold vil formentlig også påvirke selvudtørringen.

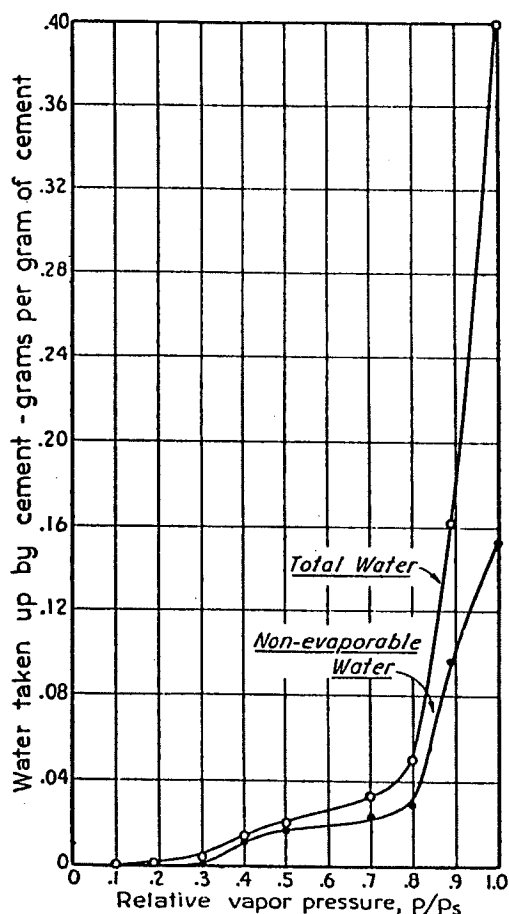
Hydratiseringsforløbet for rene klinkerminerale C_3S , C_2S og C_3A er vist i Figur 20.



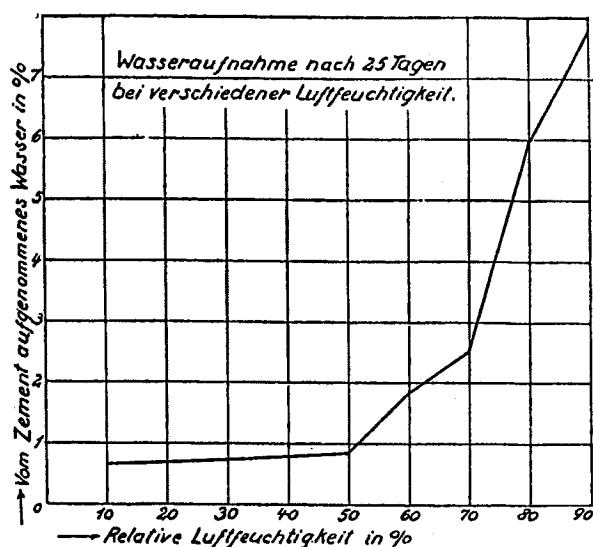
Figur 20. Hydratiseringsforløb for cements 3 vigtigste klinkerminerale. Alite er et synonym for C_3S og belite for C_2S . C_3S og C_3A ses at reagere betydeligt hurtigere end C_2S . Bemærk at tidsaksen er logaritmisk. Efter /123/.

Det fremgår, at C_3S og C_3A reagerer betydeligt hurtigere end C_2S . Groft forenklet kan C_3S og C_3A færdighydratisere under C_2S 's reaktion. Dette vil dog ikke ske i en cement. Klinkermineraleernes reaktion følges i høj grad ad i cementkornene /143/, bortset fra nogle initialreaktioner. Dette forhold beror sandsynligvis på, at de enkelte krystaller blokerer fysisk for hinanden, når cementkornene hydratiserer. Når C_2S -reaktionen ophører ved ca. 70% RF vil hydratiseringen af C_3S og C_3A dermed hæmmes.

Denne beskrivelse underbygges af måleresultater i Figur 21 og Figur 22.



Figur 21. Vandoptagelse af tør cement anbragt ved angivne RF i 6 måneder. Bemærk det markante knæk ved ca. 70% RF, der formodentlig kan tilskrives C_2S 's hydratiseringsforløb. Fra /99/.



Figur 22. Vandoptagelse af tør cement anbragt ved angivne RF i 25 døgn. Den optagne vandmængde inkluderer både fordampeligt og kemisk bundet vand. Bemærk det markante knæk ved ca. 70% RF, der formodentlig kan tilskrives C_2S 's hydratiseringsforløb. Fra /145/.

Figurerne viser vandoptagelse af uhydratiseret cement, der er anbragt ved forskellige RF i henholdsvis 6 måneder og 25 døgn. Det fremgår, at hydratiseringen generelt vanskeliggøres ved faldende RF og markant hæmmes for $RF < ca. 70\%$.

Blokeringen af hydratisering for $RF < ca. 70\%$ kan tilskrives C_2S -reaktionen, f.eks. at den ophører. I så fald må det bundne vand ved $RF < ca. 70\%$ skyldes hydratisering af C_3S og C_3A ; disse kan fortsætte hydratisering ned til $RF \approx 0\%$, jf. Tabel VI. Hydratiseringen af C_3S og C_3A forløber da kun i cementkornenes overfladekrystaller - når reaktionsfronten trænger ind i cementkornene, blokerer C_2S for et videre forløb.

Nedgangen i reaktionshastighed ved RF-sænkning forårsages ikke kun af C_2S -reaktionens ophør ved ca. 70% RF. Ved lave RF er hydratiseringsprocesserne mindre termodynamisk favorable - RF-sænkning medfører lavere vandaktivitet og mindsker dermed det drivende kemiske potentiale $\Delta_r G$, jf. (10).

Fysiske forhold vil også påvirke forløbet; en RF-sænkning medfører, at en del af vandet i porerne fjernes. Den vandeksponerede del af det uhydratiserede cement vil derfor reduceres. Desuden mindskes det volumen, hvor reaktionsprodukter kan udfældes - der kan opstå pladsproblemer.

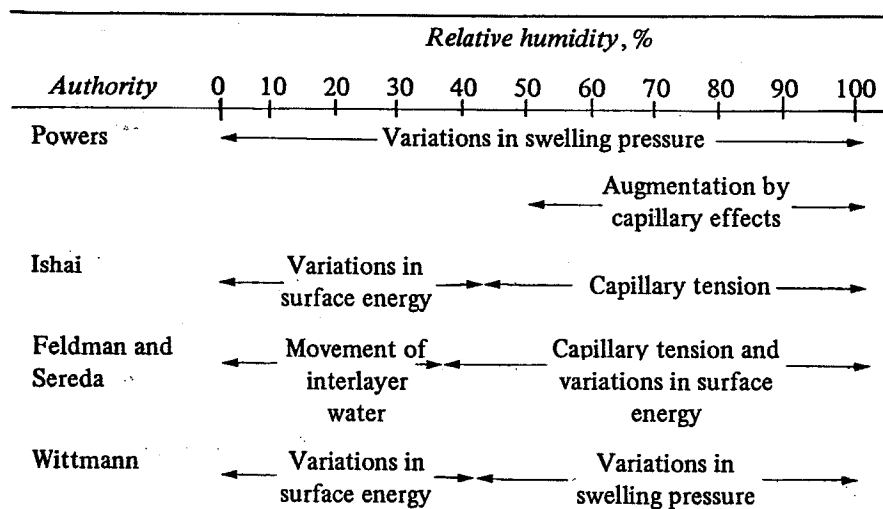
Ovenstående fremstilling er let forenklet, idet det antages, at C_2S -hydratisering direkte ophører ved $RF \approx 70\%$. Dette behøver ikke at være tilfældet. Jævnfør Tabel VI kan C_2S hydratisere ned til 11%, blot dannes der et andet reaktionsprodukt end ved normal hydratisering, $RF = 100\%$. Dette vil dog medføre en betydelig sænkning af reaktionshastigheden; Et sådant produkt må kinetisk set være mindre favorabelt, idet det åbenbart ikke dannes ved 100% RF.

Ophør af C_2S -hydratisering ved ca. 70% RF kan forklare registrerede RF-forløb, der er vist i afsnit 4.2.2, bemærk specielt Figur 36. Uanset hvor lavt v/c-tallet er, kan RF ikke sænkes under ca. 70% - kurverne flader ud over denne værdi.

3.3 Autogen deformation

Autogen deformation opstår som følge af indre processer; det er den uhindrede deformation af en hermetisk afspærret prøve ved konstant temperatur. En lang række deformationsmekanismer, der har været behandlet i litteraturen, kan være aktive under disse forhold.

Med henblik på selvudtørring og selvudtørringssvind er de mekanismer, som knytter sig til RF-ændringer, af særlig interesse, jf. afsnit 3.1. Disse er blevet ihærdigt bearbejdet af en lang række notable cementforskere, men trods dette er problemkomplekset faktisk uløst. Bl.a. hersker der stor uenighed om hvilke mekanismer, der er betydende i et givet RF-interval. Se Figur 23.



Figur 23. Gyldighedsområde for deformationsmekanismer ifølge forskellige forskere. Bemærk at i det høje RF-område, 70-100%, hvor selvudtørring forløber, er kapillarspændinger særlig hyppigt nævnt som årsag til deformationer. Fra /130/.

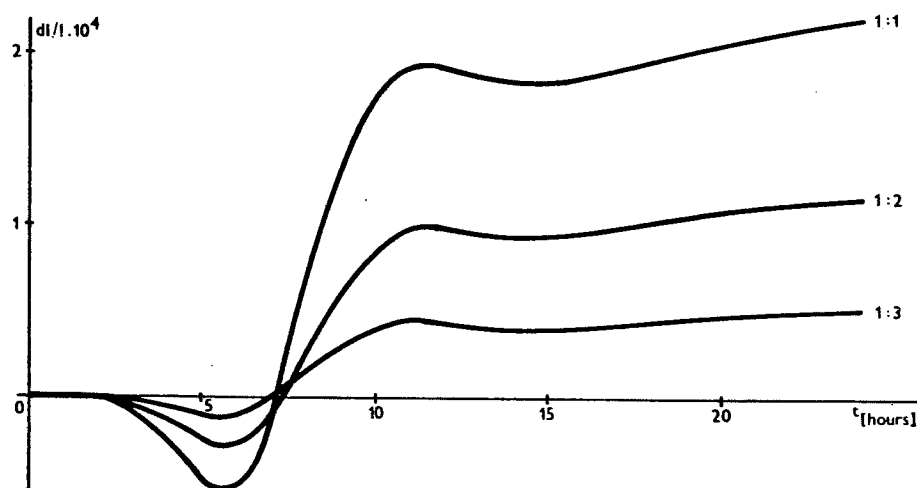
Selv med kendskab til aktiv deformationsmekanisme kan tøjningerne ikke umiddelbart beregnes. Kun for en del af mekanismerne kan der opstilles simple, numeriske udtryk for de spændinger, som opstår, og den videre beregning mellem spænding og tøjning er problemfyldt.

Ved vurdering af mekanismerne skal funktionsarealer tages i betragtning. Kapillarspændinger er f.eks. virksomme i væskefasen, mens krystallisationstryk kun opstår i de begrænsede berøringsflader, hvor krystalvæksten hæmmes.

Tilsvarende er det vigtigt at tage faststofskelettets deformationsegenskaber i betragtning. Disse kommer til udtryk gennem elasticitetsmodulet. En given spændingsbelastning medfører større deformationer, når elasticitetsmodulet er lavt, f.eks.

ved lav hydratiseringsgrad. Desuden skal der tages hensyn til krybning.

De mekanismer, som behandles i de følgende afsnit, knytter sig til pastaen. For en beton eller mørtel kan deformationer desuden opstå som følge af reaktioner med tilslaget, f.eks. ekspansive alkali-kiselreaktioner mellem cementens alkalier og kiselholdigt tilslag. Herudover vil tilslaget ved en ren mekanisk effekt dæmpe deformationene, jf. Figur 24.

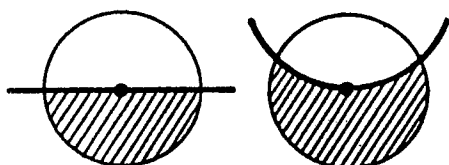


Figur 24. Illustration af tilslagets indflydelse på deformationer. Den viste effekt skyldes, at sten- og sandpartiklerne virker som restrainers. En øget tilslagsmængde dæmper bl.a. udtørringssvind. De viste forsøg er udført på cementmørtler med cement-tilslagsforhold, som angivet. Kurven viser autogen deformation overlejret af udtørringssvind, idet prøverne er lagret ved ca. 60% RF. Fra /55/.

3.3.1 KAPILLARSPÆNDING

En plan vandoverflade er i dynamisk ligevægt med mættet vanddamp, $RF=100\%$. I et tidsrum vil der fordampe lige så mange molekyler, som der vender tilbage fra gasfasen.

En krum, konkav væskeoverflade vil derimod være i ligvægt med et lavere damptryk, $RF < 100\%$. Jf. Figur 25 kan dette populært forklares ved, at krumningen nedsætter væskepartiklernes eskaperingstendens.

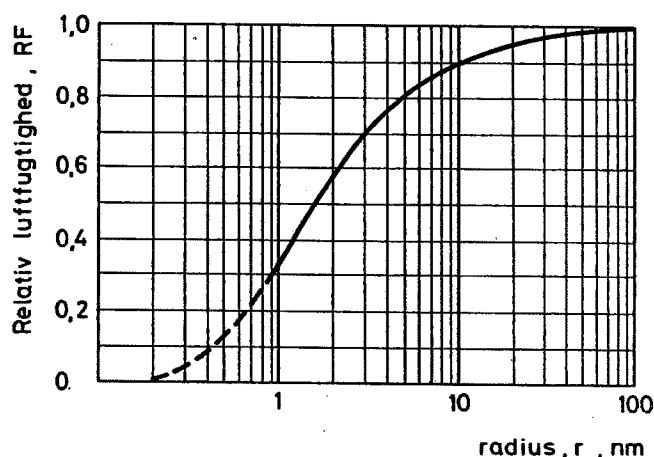


Figur 25. Et vandmolekyle i en konkav væskeoverflade fastholdes af flere tilstødende vandmolekyler end i en plan. Tiltrækkende kræfter fra nabomolekyler virker inden for det skraverede område. Fra /130/.

Sammenhængen mellem væskeoverfladens krumningsradius og RF kan udledes termodynamisk. Dette er gennemført i afsnit 3.2.2.2. Resultatet er givet ved Kelvins ligning:

$$RF = \exp\left(-\frac{2\sigma M \cos \theta}{r \rho R T}\right)$$

Forløbet er optegnet i Figur 26.

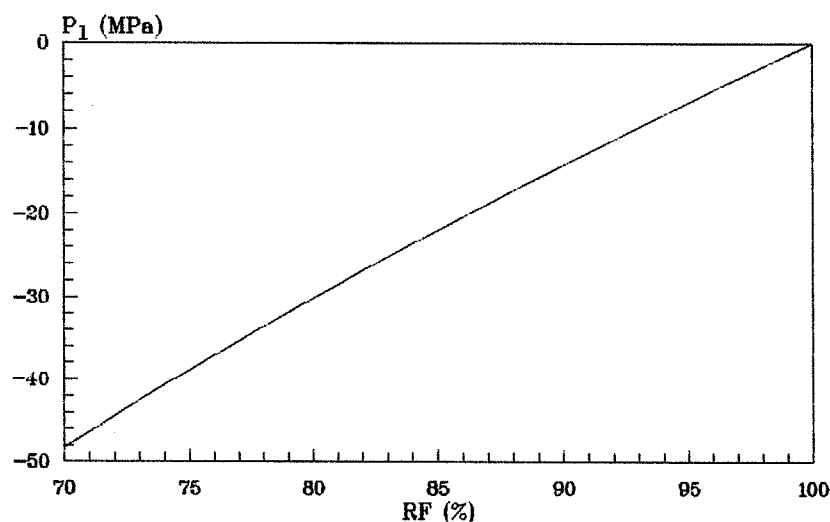


Figur 26. RF som funktion af meniskkrumningsradius for vand ved 20°C . Kurven er stiplet for $r < 1$ nm, da det er meningsløst at tale om krumningsradius for en menisk sammensat af nogle få vandmolekyler. En halvcirkelformet menisk med $r=1$ nm vil bestå af 10 vandmolekyler, idet længden af hver vandmolekyle ca. er 0.3 nm. Efter /141/.

RF-sænkningen og meniskkrumningen er forbundet med en trykændring i væskefasen. Jævnfør afsnit 3.2.2.2 kan følgende udtryk udledes termodynamisk:

$$p_1 = \frac{\rho RT}{M} \cdot \ln RF \quad (12)$$

Vækespændingen, p_1 , ses at være negativ for $RF < 100\%$ svarende til en trækspænding. I udtrykket er set bort fra atmosfæretryk. Sammenhængen er vist i Figur 27.

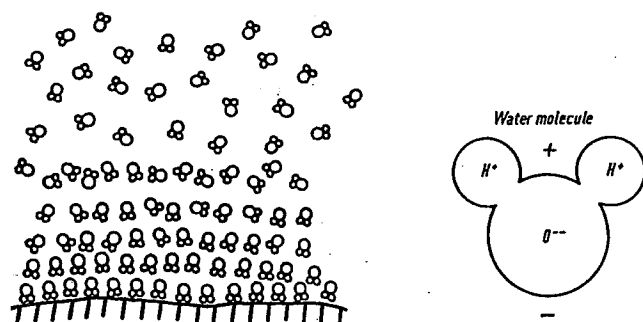


Figur 27. Spænding i væskefase som funktion af RF givet ved Kelvins ligning. Der er set bort fra atmosfæretryk. $t=20^\circ\text{C}$.

Som det fremgår af figuren er trækspændingen i væskefasen anseelig selv ved en beskeden RF-sænkning. Denne skal udbalanceres af en trykspænding i det omgivende faststof. Deformationen vil afhænge af faststoffets elasticitetsmodul og geometriske faktorer.

3.3.2 DISJOINING PRESSURE

Som følge af van der Waalske bindinger kan vandmolekyler fastholdes til en faststofoverflade. Vandmolekylerne danner en tæt, ordnet struktur - de siges at adsorbere til overfladen. Se Figur 28.



Figur 28. Principskitse af adsorption. Vandmolekyler påvirkes af overfladekræfter fra et faststof. Dette medfører en orientering og kompaktering af vandet. Delvis efter /138/.

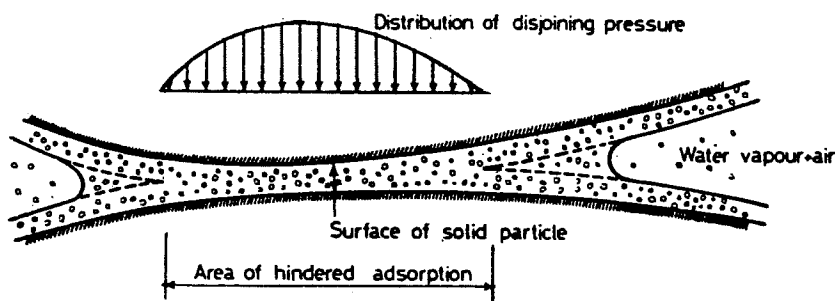
Ved ligevægt er tykkelsen af det adsorberede vandlag er en funktion af RF. Sammenhængen er vist i Tabel VII.

Relative humidity (%)	Thickness	
	Å	molecular diameters*
5	2.00	0.76
10	2.45	0.95
15	2.80	1.06
20	3.05	1.16
30	3.40	1.30
40	4.25	1.62
50	5.15	1.96
100	13.00	5.00

Tabel VII. Sammenhørende værdier for RF og tykkelsen af det adsorberede vandmolekylelag. Fra /37/.

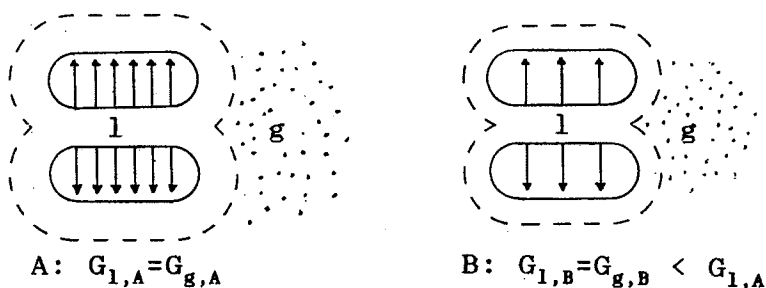
* Diameter of adsorbed water molecule = 2.63 Å.

Figur 29 viser en situation hvor to partikler er så nær hinanden, at der ikke er plads til fuldt adsorberede vandlag på overfladerne. Vandet mellem partiklerne vil da forsøge at presse disse fra hinanden - det såkaldte disjoining pressure. Jo mindre plads der er til de adsorberede vandlag, des større er trykket, der kan opbygges.



Figur 29. De områder, hvor der ikke fuldt ud kan adsorberes vandlag svarende til den omgivende lufts RF, udøves disjoining pressure. Delvis efter /130/.

Ved faldende RF mindskes tykkelsen af det adsorberede vandlag og dermed også disjoining pressure. Trykændringen som funktion af RF kan beregnes termodynamisk, som vist i det følgende, jf. Figur 30.



Figur 30. De fastholdte gelpartikler hindrer fri adsorption af vand. Herved udøver vandet et disjoining pressure på gelpartiklerne. I situation A er der ligevægt mellem væske- og gasfase. Ændres det kemiske potentiale for gasfasen ved en RF-senkning, må det kemiske potentiale for væskefasen også ændres for at bevare ligevægt. Dette tilvejebringes ved en trykændring i væskefasen, situation B.

Termodynamisk ligevægt mellem vand og vanddamp kan udtrykkes ved: $G_1 = G_g$. Ændres gasfasens Gibbs-energi dG_g , f.eks. som følge af en trykændring, kræver bevaret ligevægt, at væskefasens Gibbs-energi også ændres dG_1 : $dG_1 = dG_g$.

Ifølge Gibbs-Duhem ligningen kan det infinitesimale arbejde ved en trykændring beskrives ved: $dG = Vdp$. Hermed haves:

$V_1 dp_1 = V_g dp_g$. Antages gasfasen ideal, $V_g = \frac{RT}{p_g}$, og væskefasen

inkompressibel, $V_1 = \frac{M}{\rho}$, haves:

$$RT \frac{dp_g}{p_g} = \frac{M}{\rho} dp_1 \rightarrow$$

$$RT d \ln p_g = \frac{M}{\rho} dp_1$$

Sættes $p_l = p_{l,A}$ for $p_g = p_m$ findes:

$$\int_{p_m}^{p_g} RT d \ln p_g = \int_{p_{l,A}}^{p_{l,B}} \frac{M}{\rho} dp_l \quad (13)$$

→

$$RT \ln \frac{p_g}{p_m} = \frac{M}{\rho} (p_{l,B} - p_{l,A})$$

Da $RF = \frac{p_g}{p_m}$, kan ændringen i disjoining pressure, $\Delta p = p_{l,B} - p_{l,A}$, beregnes som funktion af RF:

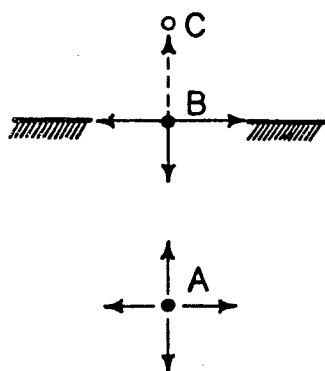
$$\Delta p = \frac{\rho RT}{M} \ln RF$$

Bemærk ligheden med formelen for kapillarspænding, (12).

3.3.3 OVERFLADESPÆNDING

Både væsker og faste stoffer har en overfladespænding. Et molekyle i et stofs indre bliver fastholdt af omkringliggende molekyler til alle sider. Et molekyle i overfladen bliver derimod kun tiltrukket indefra og tangentielt med overfladen. Som et resultat opfører overfladen sig som en strakt elastisk membran. Overfladespændingen kan opfattes som spændingen i denne fiktive membran.

Adsorberes f.eks. vand på overfladen af et fast stof, ændres overfladespændingen. Dette skyldes at overflademolekylet i det faste stof nu også påvirkes af udadrettede molekyllære kræfter, hvorved overfladespændingen mindskes. Se Figur 31.



Figur 31. Ved adsorption af et vandmolekyle, C, tilnærmer overflademolekylet i det faste stof, B, tilstanden i stoffets indre, A. Fra /130/.

Overfladespændingen i en partikel giver anledning til et indre tryk. Adsorption ændrer overfladespændingen og dermed trykket. Ifølge /37/ er trykændringen givet ved:

$$\Delta p = \frac{2}{3} S \Delta \sigma (RF)$$

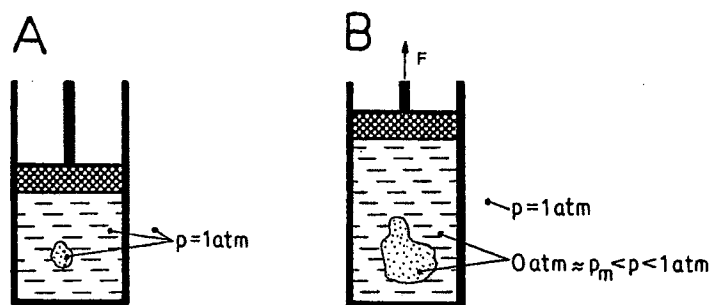
Hvor S er partiklens specifikke overflade og $\Delta \sigma$ ændringen i overfladespænding. Ændringen i overfladespænding for det faste stof afhænger af mængden af adsorberet vand og dermed af RF.

Udtrykket viser, at trykændringen er proportional med den specifikke overflade. Alt andet lige vil denne mekanisme derfor være af større betydning for et stof med stor indre overflade end et stof med lille indre overflade.

3.3.4 ANDRE MEKANISMER

3.3.4.1 Kemisk svind

Betragt situation A i Figur 32, hvor en lille luftboble i vand er indesluttet bag et stempel. Systemet er i trykligevægt med omgivelserne, dvs. trykket i vandet, luftboblen og omgivelserne er 1 atm. (Luftboblen er så stor at der kan ses bort fra kapillarkræfter).



Figur 32. I et vandvolumen med luftbobler kan trykket ikke sænkes under ca. 0 atm. Dette svarer til et trykfald på 1 atm. I teksten gives en nærmere forklaring.

I situation B er stemplet påført en udadrettet kraft, der medfører en udvidelse, og et trykfald i vandet. Da vand er inkompressibelt sammenlignet med luft, vil luftboblen ekspandere, når stemplet hæves. Det laveste tryk som kan være i et luftvolumen er 0 atm: vakuum. Da luften er omgivet af vand, vil der ske en fordampning, indtil luften er mættet med vanddamp. Trykket kan derfor ikke sænkes under mættede vanddampes tryk, p_m , som ved 25°C er 3167 Pa = 0.03 atm \approx 0 atm /110/.

Det mindste tryk, der kan blive i vandet, er således ca. 0 atm. Dette svarer til at stemplet maksimalt bliver påvirket med et træk på 1 atm.

Stempelsystemet i Figur 32 er analog med en hårdnende cementpasta. Da hydratiseringsprodukterne fylder mindre end det reagerede vand og cement, vil porevæsken påvirkes på samme måde som i Figur 32, B; i en afbundet cementpasta er det ydre volumen tilnærmelsesvis konstant. Stempelflytningen svarer til det kemiske svind. Dette ses at resultere i luftfyldte porer i cementpastaen.

Den laveste hydrostatiske spænding, der kan være i en cementpastas porevæske, hvor der ikke er kapillarkræfter, er derfor ca. 0 atm. Reduktionen i vækespænding øger trykspændingen i faststofskelettet. Størrelsen af trykspændingen i faststofskelettet er betinget af geometriske faktorer; hvis faststofskelettet udgør en lille del af et pastatværsnit bliver spændingerne store og vice versa.

I den meget tidlige hydratiseringsfase er faststofskelettet svagt. Hvis det ikke kan bære "suget" fra vandet, vil det kollapse. Kemisk svind vil da optræde som et ydre svind -

poredannelsen udebliver, indtil faststofskelettet er tilstrækkelig stærkt. Denne mekanisme er anført af bl.a. /9/ og /142/.

Ovenstående beskrivelse gælder så længe der er vandholdige grovporøsiteter til stede i cementpastaen. Når disse er tømt, vil der opstå store trækspændinger i porevæsken; vandet suges ind i de tynde kapillarporer. Ifølge Powers simplificerede model vil dette kun ske for pastaer med $v/c < 0.45$, jf. Figur 9.

En mere udførlig redegørelse for stabilitet af vand, der belastes med trækspændinger, er givet i notatet "Stabilitet af vand" i rapporten "Bilag".

3.3.4.2 Krystallisationstryk

Udkrystallisering af salte kan opbygge tryk, hvis krystalvæksten forhindres /138/.

Det teoretisk maksimale berøringstryk krystallen kan opbygge, er udledt termodynamisk i /139/:

$$p_{kryst} = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{C}{C_s} \quad (14)$$

Hvor p_{kryst} er berøringstrykket ved krystalvækst, C den aktuelle saltkoncentration og C_s saltkoncentrationen ved mætning.

Overmætning af porevæsken er nødvendig, for at krystallisationstrykket kan opbygges. Som det fremgår af (14), afhænger krystallisationstrykket af overmætningsgraden i porevæsken C/C_s . For mange salte er det konstateret eksperimentelt, at overmætningsgraden højst kan blive ca. 100 /138/.

Ettringitkrystallisation er i litteraturen hyppigt nævnt som årsag til ekspansion /42/. Indsættes tabeldata for ettringit, findes et maksimalt berøringstryk på:

$$p_{kryst} = \frac{8.314 \cdot 298.15}{(1237.22/1.73) \cdot 10^{-6}} \ln 100 = 16 \text{ MPa}$$

Idet $V_s = M_s / \rho_s$ med tabeldata fra notatet "Kemisk svelning" i rapporten "Bilag".

3.3.4.3 Hydratiseringstryk

Vandoptagelse ved hydratisering af faste stoffer øger faststofandelens volumen. Dette kan give anledning til opbygning af et tryk.

Processen $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ der forekommer ved falsk afbinding af portlandcement kan således yde et tryk på op mod 150 MPa /138/.

Følgende udtryk til beregning af det maksimale hydratiseringstryk er angivet i /140/:

$$p_{hydr} = \frac{nRT}{V_h - V_a} \ln \frac{p_w}{p_w'}$$

Hvor n er antal mol vand, der optages ved hydratiseringen, V_h og V_a det molære volumen af saltet henholdsvis efter og før hydratisering. p_w er det vanddamptryk, som det reagerende vand står i ligevægt med, og p_w' ligevægtsvanddamptrykket for det hydratiserede salt.

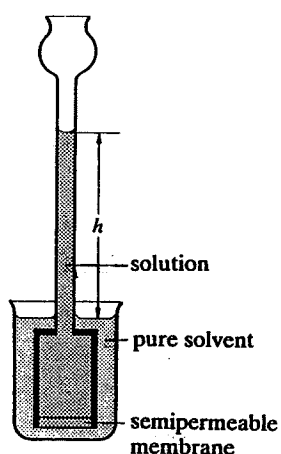
Skadelige ekspansioner i hårdnende beton kan forårsages af CaO- og MgO-hydratisering. Mens $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ -hydratisering forløber så hurtig, at den kun foregår i den plastiske fase, er især MgO-reaktionen meget langsom. Ofte fremkommer skader først efter flere år /143/.

Hydratiseringstryk er en ekspansionsmekanisme, men den omvendte proces kan fremkalde et svind. Sænkning af RF kan medføre, at hydrater bliver termodynamisk ustabile og dehydrerer. Den hertil hørende volumenformindskelse kan forårsage et ydre svind.

Vandet i visse aluminathydrater er relativt løst bundet; de dehydrerer ved forhøjede temperaturer /143/. Muligvis kan dehydreringen også forløbe som følge af lave RF.

3.3.4.4 Osmotisk tryk

Bringes en vandig saltopløsning i kontakt med rent vand gennem en semipermeabel membran, vil vandet strømme gennem membranen for at udligne koncentrationsforskellen. Fænomenet kaldes osmose og kan give anledning til en trykopbygning, hvis vandtransporten hindres - et osmotisk tryk. Se Figur 33.



Figur 33. Osmose illustreret ved trykopbygning. Saltopløsning og rent vand er adskilt af en membran som kun tillader passage af vandmolekyler. Forskellen i saltkoncentration medfører et osmotisk tryk, der ved ligevægt kan opmåles som trykhøjden af væskesøjlen. Delvis efter /160/.

For fortyndede opløsninger kan følgende formel til beregning af det osmotiske tryk, p_{osm} , udledes termodynamisk /160/:

$$p_{osm} = R \cdot T \cdot C_{opl. stof}$$

En saltkoncentration på f.eks. blot 1 mol KOH/l vil over for rent vand give anledning til et osmotisk tryk på ca. 5 MPa. Saltkoncentrationer af denne størrelsesorden forekommer i cementpastaens porevæske, jf. Tabel I.

Ifølge Powers beskrivelse /36/ er cementgelens porer så snævre, at vandet i disse, gelvandet, er fastholdt ved adsorption, jf. Figur 28. Saltioner kan muligvis ikke trænge ind i denne kompakte vandfase /138/. Dette må forventes at medføre osmotiske fænomener mellem gel- og kapillarvand. Øges saltkoncentrationen i kapillarvandet, vil der pga. osmose opstå trækspændinger i gelvandet. Dette må frembringe et svind af cementpastaen.

En forskel i saltkoncentration kan også opstå hvis gelporerne har snævre passager. Saltionerne er hydratiserede dvs. bundet til omkransende vandmolekyler og dermed betydelig større end vandmolekyler. Porer kan således være gennemtrængelige for vand men uigennemtrængelige for saltioner.

3.3.4.5 Elektriske overfladekræfter

Partikler af kolloidal størrelse (mindre end ca. 1 μm) er i en saltopløsning normalt elektrisk ladede. Dette skyldes sandsynligvis adsorption af saltioner på partiklernes overflade. Disse elektriske ladninger er af væsentlig betydning for kolloide partikelsystemers stabilitet. En ændring i opløsningens saltkoncentrationer kan således medføre, at kolloidpartiklernes ladning neutraliseres med det resultat, at de klumper sammen, koagulerer.

Cements hydratiseringsprodukter er af kolloidal størrelse. Det kan derfor ikke udelukkes, at elektriske kræfter kan forårsage deformationer af cementpasta. De elektriske ladninger, som gelpartiklerne bærer, vil ændres, når saltkoncentrationerne i cementpastaens porevæske ændres. De tiltrækkende eller frastødende elektriske kræfter, der eksisterer mellem gelpartiklerne, modificeres hermed også. Saltkoncentrationer i porevæskens ændres betydeligt under hydratiseringen, og opløselighed af salte afhænger bl.a. af væskespændingen og dermed af RF, jf. Kelvins ligning.

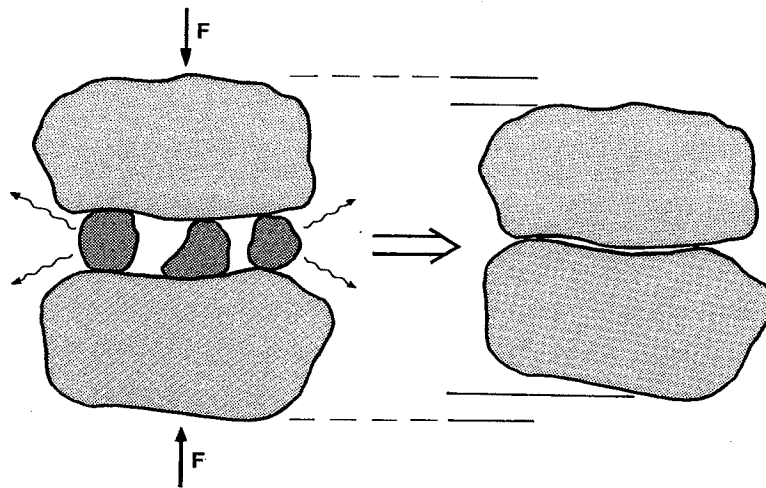
Denne deformationsmekanisme er ikke nævnt særlig hyppigt i cementlitteraturen - en mere uddybende redegørelse er anført i /26/.

3.3.4.6 Restrainers

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -krystaller bliver af nogle forskere betragtet som svind-restrainers /9/. Krystallerne antages at bære faststofskelettet og dermed hæmme svind på samme måde som tilslag i beton. Se Figur 24. Denne hypotese er også fremført af Powers til forklaring af karbonatiseringssvind i beton /153/. Ifølge Powers opløses de trykbelastede $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -krystaller under karbonatiseringsprocessen og udløser dermed det forhindrede svind.

Mekanismen er også interessant med henblik på forklaring af autogen deformation ved puzzolane tilsætninger. Mikrosilica forbruger $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ved den puzzolane reaktion. Dette vil medføre et svind, hvis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -krystallerne er trykbelastede.

Andre komponenter må også antages at kunne virke som restrainers f.eks. mikrosilicapartiklerne. Mekanismen er skitseret i Figur 34.



Figur 34. Simplificeret illustration af restrainerssvind. Opløsning af trykbelastede partikler medfører et svind.

Det er vigtigt at bemærke, at mekanismen ikke knytter sig til RF-ændringer, dvs. den kan medføre et svind ved konstant RF.

3.3.4.7 Interlayer water

Ifølge teorier af bl.a. Ishai eksisterer der i cementgelens lagdelte struktur områder med indesluttet vand, "interlayer water" /130/. Under udtørring vil dette vand trænge ud samtidig med, at faststofssystemet kollapser og dermed forårsage et svind. Ifølge Ishai er fuldstændig genbefugtning ikke mulig og mekanismen fører dermed til et irreversibelt svind.

4 MÅLINGER I LITTERATUREN

4.1 Historisk vue

Autogen deformation og autogen RF-ændring er registreret og beskrevet i litteraturen siden århundredskiftet. Disse fænomener har dog ikke fået nævneværdig opmærksomhed - i en traditionel beton er de af mindre betydning.

De tidligste beskrivelser stammer fra omkring år 1900. En af cementforskningens pionerer, Le Chatelier, beskriver selvudtørring og påbegynder en systematisk registrering af cementpastas materialelegenskaber. Han anfører at der må skelnes mellem en cementpastas "volume absolu" og "volume apparent" /1/. Med Le Chateliers termer vil kemisk svind svare til en ændring i "volume absolu" og autogen deformation i "volume apparent".

De første rapporterede målinger er foretaget i 1925-40. Eksempelvis angiver Davis /21/ eksperimentelle værdier for autogen deformation og Jesser /150/ værdier for autogen RF-ændring. Efter 1940 er der jævnligt publiceret artikler om autogen deformation og autogen RF-ændring.

Som et resultat af Powers banebrydende arbejder omkring 1950 /36/ blev teoretiske beregninger og beskrivelser fremført af Copeland & Bragg /22/ og Powers /99/.

Siden slutningen af 1970'erne er antallet af publikationer om autogen deformation og autogen RF-ændring markant forøget. Udviklingen af moderne betoner går i retning mod lavere vand-cement-forhold og øgede mængde tilsætningsstoffer, bl.a. mikrosilica. Dette har aktualiseret betydningen af disse egenskaber. Som eksempler på arbejder kan nævnes Setter & Roy /9/, Buil /26/, Hansen & Jensen /46/ og Ziegeldorf et al. /70/. Emnet har desuden været berørt af en RILEM kommission /23/.

Autogen deformation og autogen RF-ændring er i litteraturen næsten udelukkende behandlet fænomenologisk; hovedsagelig angives forsøgsresultater, der eventuelt beskrives med rene matematiske tilnærmelser. Den fysiske, kemiske og termodynamiske behandling af de underliggende mekanismer er særdeles sparsom. En sådan bearbejdning er nødvendig for en dybere forståelse af fænomenerne og vil muliggøre forudsigelser.

Under dette projekt er gennemført en omfattende litteratursøgning vedrørende autogen deformation og selvudtørring. Søgningen er foretaget både manuelt og i elektroniske databaser. En sammenfatning af denne søgning pr. marts 1992 er givet i rapporten "Litteratursøgning".

4.2 Autogen RF-ændring

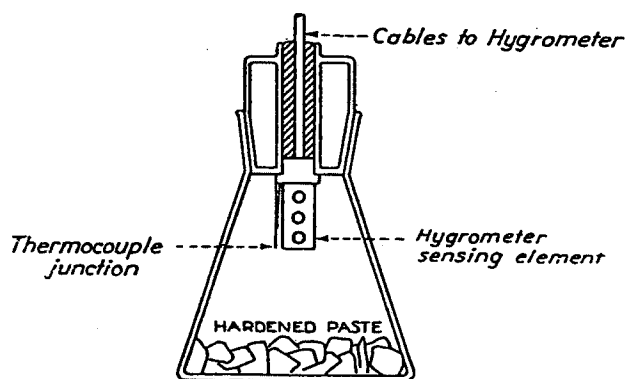
4.2.1 MÅLETEKNIK

Relativ luftfugtighed kan måles på mange forskellige måder. Laboratorie-fugtfølerne til kontinuerlig måling benytter dog oftest et af følgende 3 principper: kapacitiv måling, impedansmåling eller dugpunktsmåling. Ingen af måleprincipperne er særlig nøjagtige - efter omhyggelig kalibrering kan måleusikkerheden bringes ned på ca. $\pm 1\%$ RF.

Ved måling af cementpastas autogene RF-ændring kan fugttab fra prøven udgøre et langt større usikkerhedsbidrag end følerpræcision. Specielt for mikrosilicaholdige pastaer ved lavt v/c påvirkes RF meget af fugttab, se rapporten "Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr". Netop disse pastaer er interessante med hensyn til selvudtørring.

Gentagne målinger på samme prøve, hvor forseglingen brydes ved hver måling /51/, /61/, /102/, eller hvor prøver opbevares i plastposer /85/, /93/, plastbøtter /83/ m.m. kan medføre fugttab som radikalt påvirker måleresultatet.

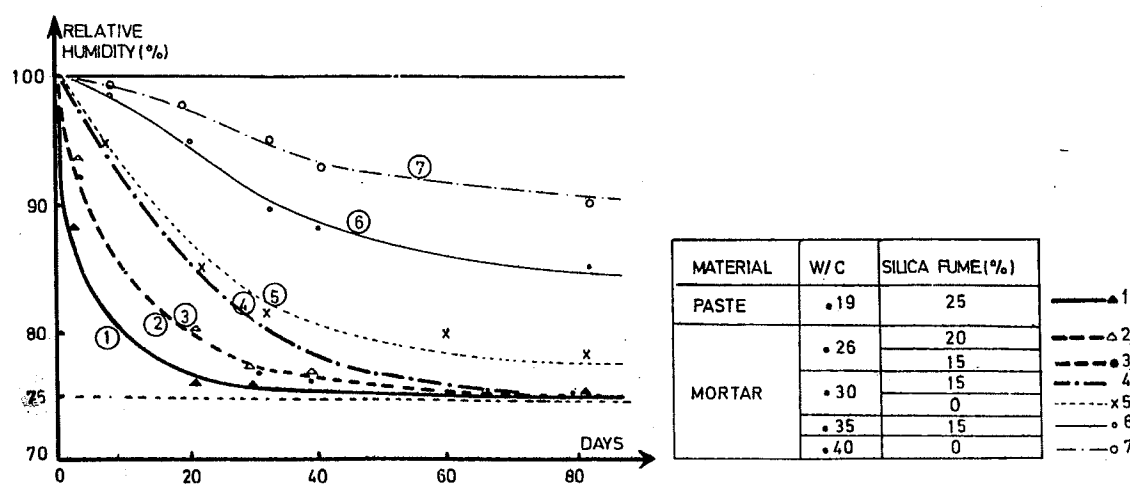
Måling foretages normalt på nedknust pasta. Denne vil hurtigt komme i fugtligevægt med fugtføleren. Se Figur 35. /84/, /132/, /58/ og /59/ anbringer dog fugtføleren i et hul i prøveemnet.



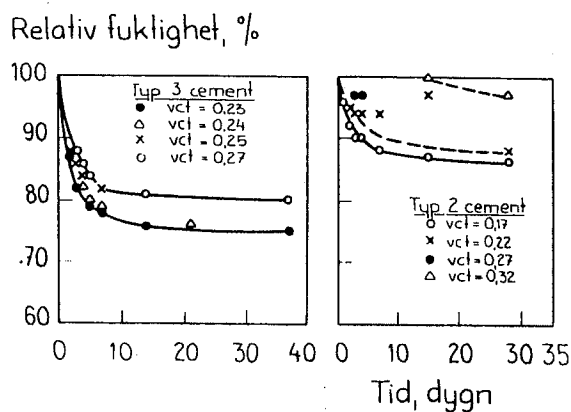
Figur 35. Hyppig anvendt opstilling til måling af autogen RF-ændring. Nedknust cementpasta anbringes i et lille afspærret volumen med en fugtføler. Fra /22/.

4.2.2 MÅLERESULTATER

I det følgende er gengivet nogle måleresultater for autogen RF-ændring. En minutiøs sammenligning er vanskelig, da forsøgsomstændighederne generelt er dårligt beskrevet. Således angiver eksemplevis /53/, Figur 36, hverken temperatur, cementsammensætning, plastificeringsstoffer, målemetode m.m. Desuden kan et beskedent fugttab medføre en markant ændring af forløbet, jf. rapporten "Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr". Bl.a. /102/ anfører dette som årsag til målefejl i Figur 43.

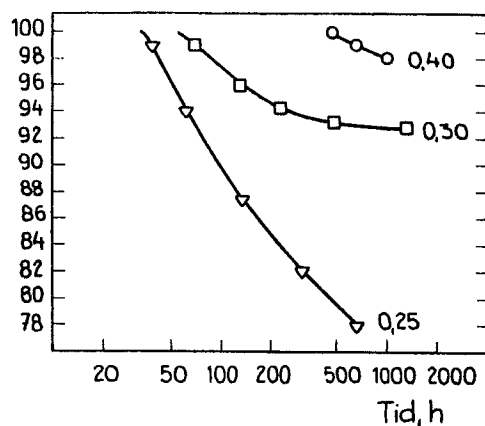


Figur 36. Autogen RF-ændring for pasta og mørtler som funktion af v/c og mikrosilicatilsætning /53/.

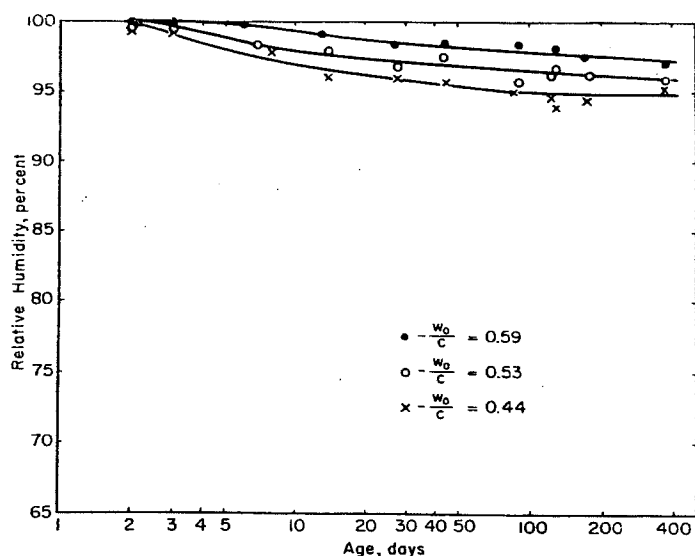


Figur 37. Autogen RF-ændring for cementpasta som funktion af v/c og cementtype ved 21°C. Målingerne stammer fra /61/.

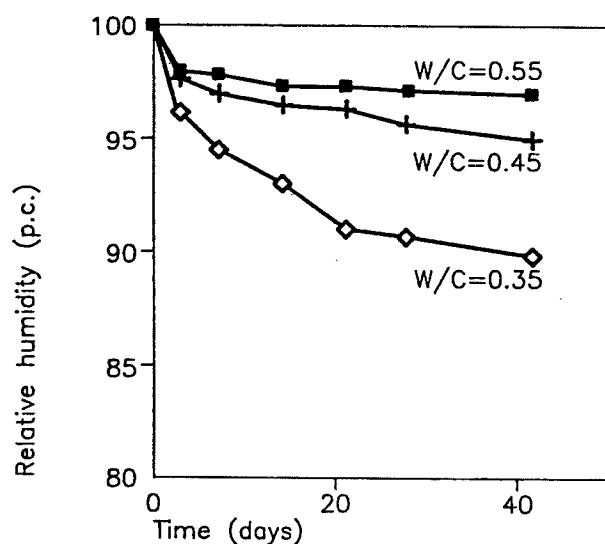
Relativ fuktighet, %



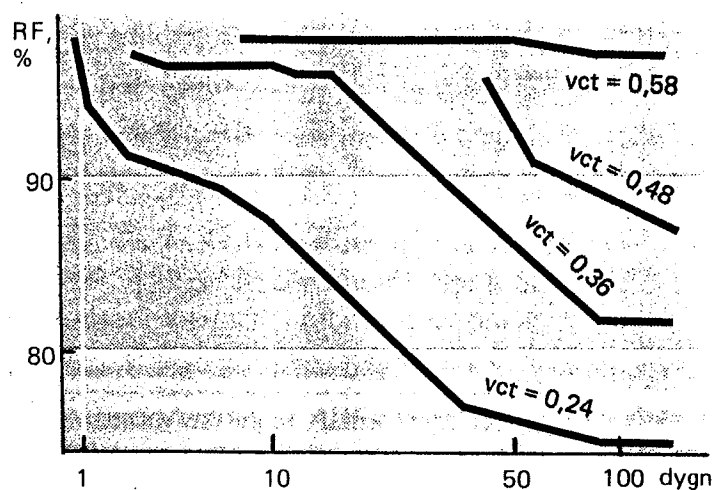
Figur 38. Autogen RF-ændring for cementpasta som funktion af v/c ved 20°C. Målingerne stammer fra /16/.



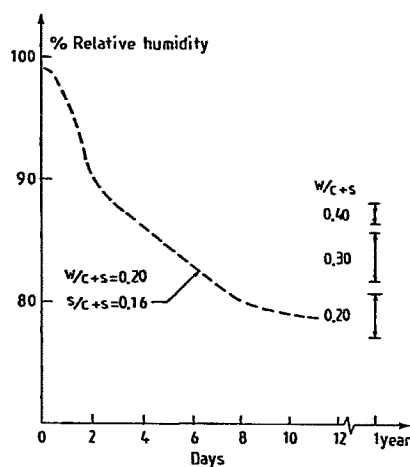
Figur 39. Autogen RF-ændring for cementpasta af type I cement som funktion af v/c ved 23°C /22/.



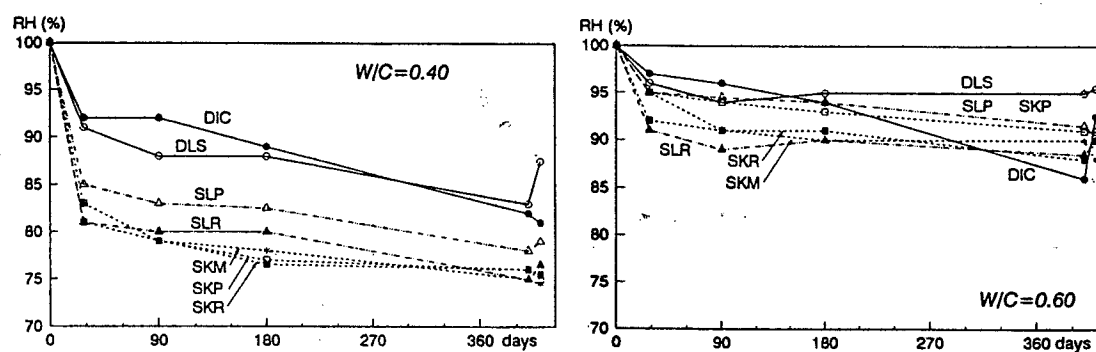
Figur 40. Autogen RF-ændring for mørtel af dansk rapidcement som funktion af v/c ved 20°C, superplastificeringsstof tilsat. Målingerne stammer fra /85/.



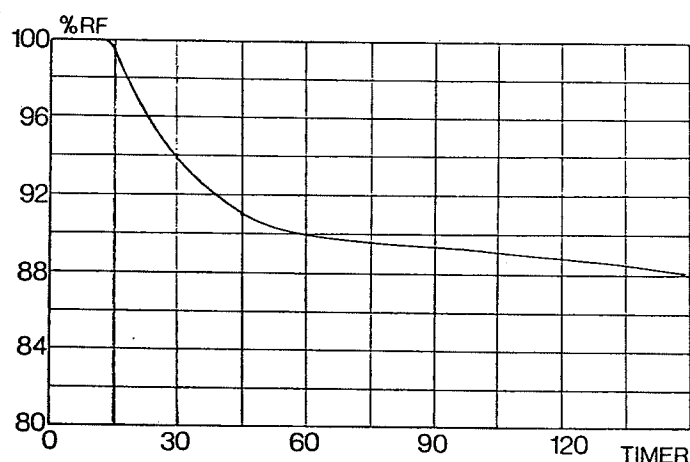
Figur 41. Autogen RF-ændring for beton som funktion af v/c /58/.



Figur 42. Autogen RF-ændring for cementpasta med mikrosilica samt angivelse af niveauer for andre pastaer. Norsk P30-4A cement, superplastificeringsstof tilsat /51/.



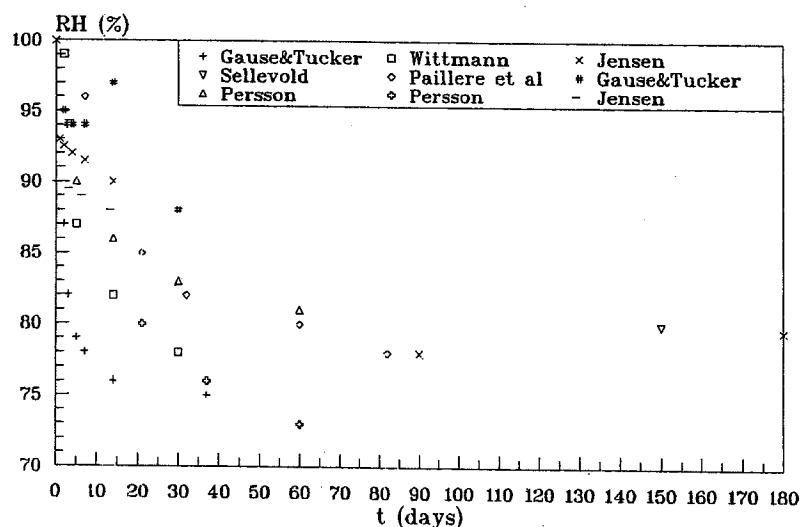
Figur 43. Autogen RF-ændring som funktion af cementtype ved v/c=0.40 vist til venstre og v/c=0.60 vist til højre. Målingerne er foretaget på mørtel. Bogstavforkortelserne refererer til forskellige svenske cementtyper /102/.



Figur 44. Autogen RF-ændring for mørtel af dansk hvid cement ved $v/c=0.25$ og 10% mikrosilica, $t=20^{\circ}\text{C}$, tilsat superplastificeringsstof /91/.

Følgende generelle tendenser fremgår af Figur 36 - Figur 44:

- lavere v/c medfører hurtigere RF-senkning og lavere ligevægts-RF
- der eksisterer tilsyneladende en nedre grænseværdi omkring 75% RF, som ikke kan overskrides, uanset hvor meget v/c sænkes.
- jf. Figur 45 er der betydelig variation mellem målte RF-værdier på i øvrigt tilsyneladende ens pastaer. Hvorvidt dette skyldes målefejl eller f.eks. cementtype, jf. Figur 43, er uklart.



Figur 45. Sammenligning af RF-målinger fra flere forskellige referencer. Alle pastaer er ved $v/c \approx 0.25$ uden mikrosilica. Der ses at være en betydelig forskel på målte RF, op til 20% RF, ved i øvrigt samme termin.

4.3 Autogen deformation

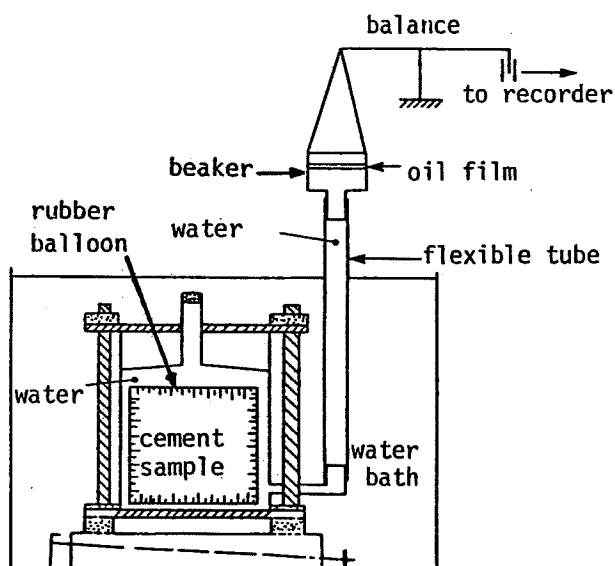
4.3.1 MÅLETEKNIK

En litteraturgennemgang viser, at cementpastas autogene deformation måles på to principielt forskellige måder: ved volumetrisk måling registreres volumenændringer og ved lineær måling registreres længdeændringer. Hovedtyperne er markant forskellige, men inden for disse er der mange varianter.

Volumetrisk måling:

Grundprincip: Pastaen udstøbes i en gummipose, som anbringes i en væske. Pastaens deformationer registreres via fortrængt væskemængde.

Den fortrængte væskemængde kan f.eks. aflæses som stighøjden i en pipette /2/, /4/, /77/ og /88/. /94/ vejer det neddyppede prøveemne, og i /9/ og /14/ anvendes et sindrigt system vist i Figur 46.



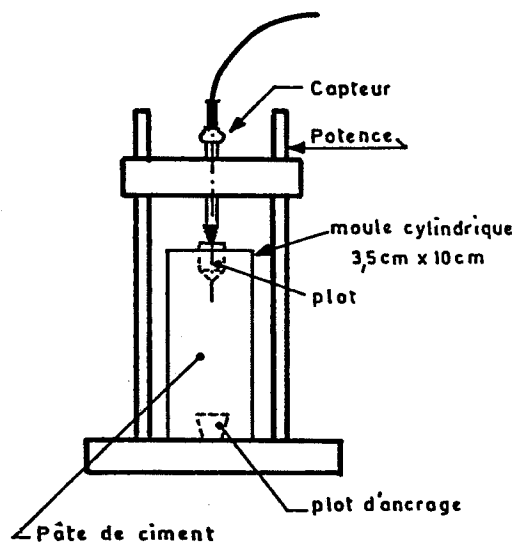
Figur 46. Eksempel på opstilling til bestemmelse af autogen deformation ved volumetrisk måling. Cementpastaen er placeret i en vandtæt gummipose, som anbringes i en vandfyldt beholder. Når prøveemnet svinder, opsuges vand fra et tilsluttet bægerglas. Vægten af bægerglasset registreres løbende. Fra /9/.

Membranen som adskiller pasta og væske behøver ikke at være af gummi; /69/ og /70/ benytter beholdere af tyndt polyethylenplast. I /5/ anvendes ingen membran; fortrængningsvæsken er en olie som ikke absorberes af pastaen.

Væsken er normalt vand, i /4/ er dog anvendt kviksølv.

Lineær måling:

Grundprincip: Pastaen udstøbes i et rør, og længdeændringen registreres med flytningstransducer. Se Figur 47.



Figur 47. Eksempel på opstilling til lineær måling af autogen deformation. Pastaen udstøbes i et cylindrisk rør og længdevariationerne følges med flytningstransducer ved prøveemnets ende. Fra /26/.

For at nedsætte friktionen mellem pasta og rør overfladebehandles røret med f.eks. silikonefedt /13/, /17/, /20/, /26/, /52/, /73/, voks og olie /46/, /86/, /90/ eller asfalt /21/.

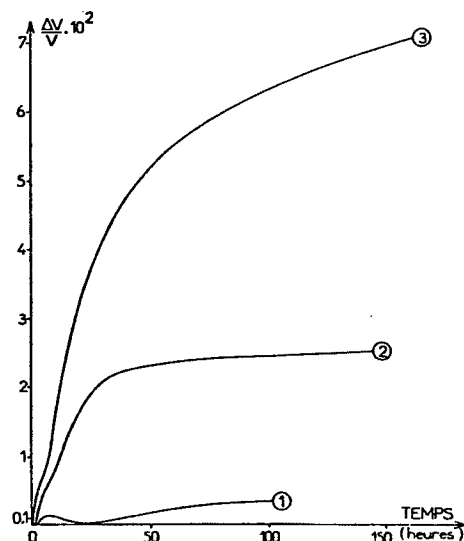
I stedet for at overfladebehandle et fast rør, kan et deformerbart rør anvendes. /87/ benytter et gummirør og /98/ et korrugeret metalrør. I /44/, /92/ udstøbes pastaen i plastfolie og anbringes på forskydelige metallameller /44/ eller flyder på en oliehinde /92/.

Hvis emnerne afformes efter en forhærdning er andre forseglingsstyper mulige: Overtrækning med paraffin /3/, overfladebehandling med epoxyharpiks /54/, harpiks og alufolie /60/, anbringelse i plastposer /78/ eller metalrør med elastisk endesamling /46/, /86/, /90/.

Længdevariationen følges normalt med flytningstransducer ved prøveemnets ender. /54/, /96/ anvender dog indstøbte strain-gauges, og /92/ registrerer flytningen af et målepunkt med mikroskop.

4.3.2 MÅLERESULTATER

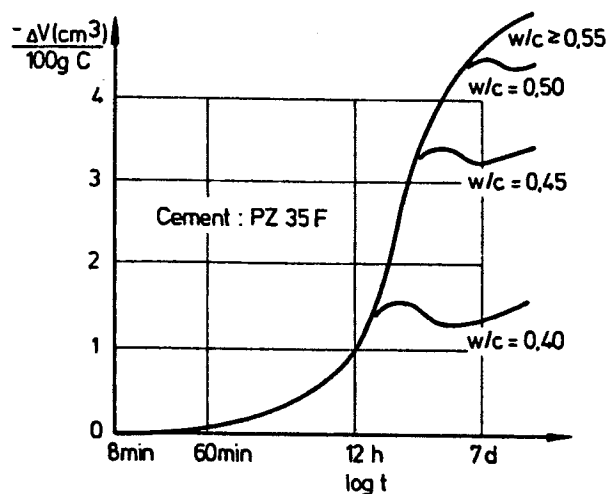
Resultaterne som opnås ved volumetrisk og lineær måling er særdeles forskellige. Eksempel på måleforløb er til sammenligning vist i Figur 48.



Figur 48. Sammenligning af måleforløb: ① autogen deformation ifølge lineær måling (omregnet til volumen-deformation), ② autogen deformation ifølge volumetrisk måling og ③ kemisk svind. Målingerne er foretaget på cementpasta med $v/c=0.27$. Fra /20/.

Det fremgår, at kurven ved volumetrisk måling i en periode følger kemisk svind. Dette antyder et væsentlig problem ved volumetrisk måling: gummiposens kontakt med faststofskelettet. En tynd vandhinde, f.eks. fra bleeding, eller luftbobler mellem faststofskelettet og membranen vil give betydelige målefejl. Den deformation som registreres kan skyldes opslugning af bleedingvand eller luftbobler, indtil membranen berører faststofskelettet. Det, som måles, kan således være det kemiske svind. Da kemisk svind er betydelig større end autogen deformation, kan dette introducere en væsentlig fejl.

Varigheden af den periode, hvor den registrerede volumenændring følger det kemiske svind, vil afhænge af, hvor meget bleedingvand og tilfældig indesluttet luftbobler, der er tilstede, se Figur 49.



Figur 49. Autogen deformation ifølge volumetrisk måling på cementpasta. Pastaerne med et højere v/c har kraftigere bleeding. Dette medfører, at kurven for kemisk svind følges i længere tid. $1 \text{ cm}^3/100 \text{ g Ce} \approx 4000 \text{ } \mu\text{strain}$ lineært. Fra /70/.

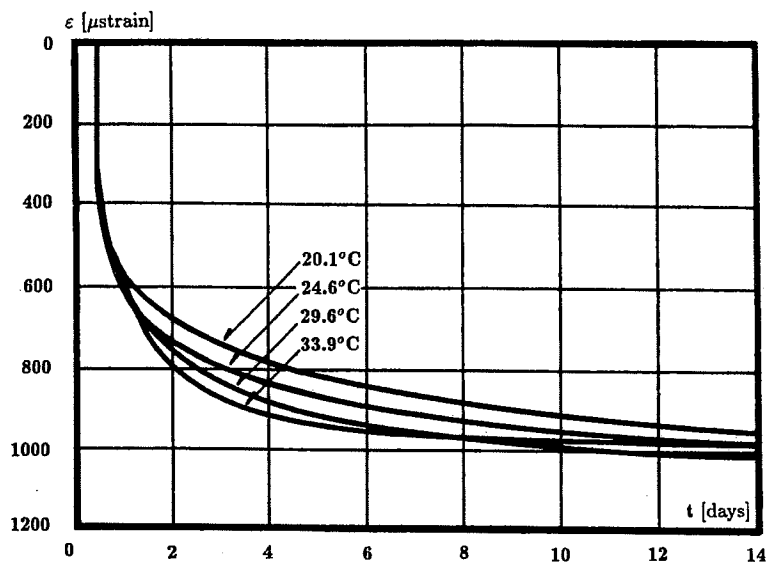
/26/ påpeger desuden risikoen for, at en stram gummipose kan knuse cementpastaens svage struktur omkring afbinding. Måleresultater ved volumetrisk måling er i øvrigt ofte præget af stor måleusikkerhed.

Det må konkluderes, at volumetrisk måling er mindre egnet til bestemmelse af autogen deformation. Målingerne kan ved denne metode påbegyndes kort tid efter blanding, men det som måles er ikke nødvendigvis autogen deformation. I en periode af ukendt varighed kan måleresultaterne domineres af kemisk svind.

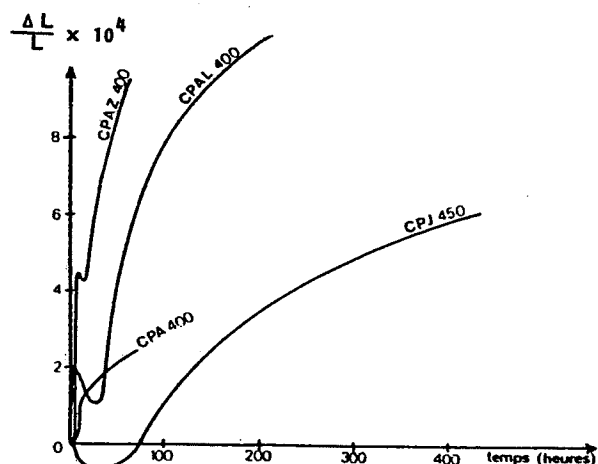
Ovennævnte problemer eksisterer ikke ved lineær måling. Målepunkterne må nødvendigvis være forankret i faststofskellet. Til gengæld er der ved lineær måling risiko for at den frie deformation hindres. Hvis pastaen udstøbes i et fast rør, vil den i de første timer være for svag til at overvinde friktionen trods overfladebehandling. Ved anvendelse af forhærdnede prøver anbringes prøverne først i målerammen efter flere timer efter blanding.

Figur 50, Figur 51 og Figur 52 viser eksempler på autogen deformation målt lineært.

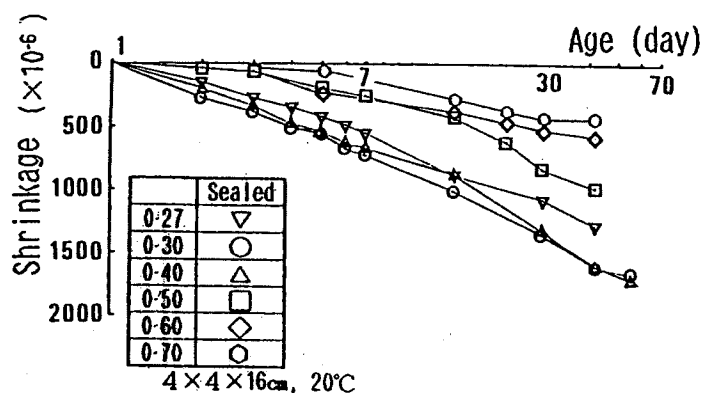
De lineære målinger, Figur 50 - Figur 52, viser, at autogen deformation kan være af størrelsesorden $1000 \text{ } \mu\text{strain}$ i den hårdnende pasta. Pga. målemetoden omfatter værdien kun deformationer efter afbinding.



Figur 50. Autogen deformation målt lineært på cementmørtel ved $v/c=0.25$ og 10% mikrosilica. På grund af anvendelse af forhærdnede prøver påbegyndes målingerne først 13.5 time efter vandtilsætning. Fra /46/.



Figur 51. Autogen deformation målt lineært på cementpasta ved $v/c=0.27$. Betegnelserne angiver forskellige cementtyper. Fra /13/.



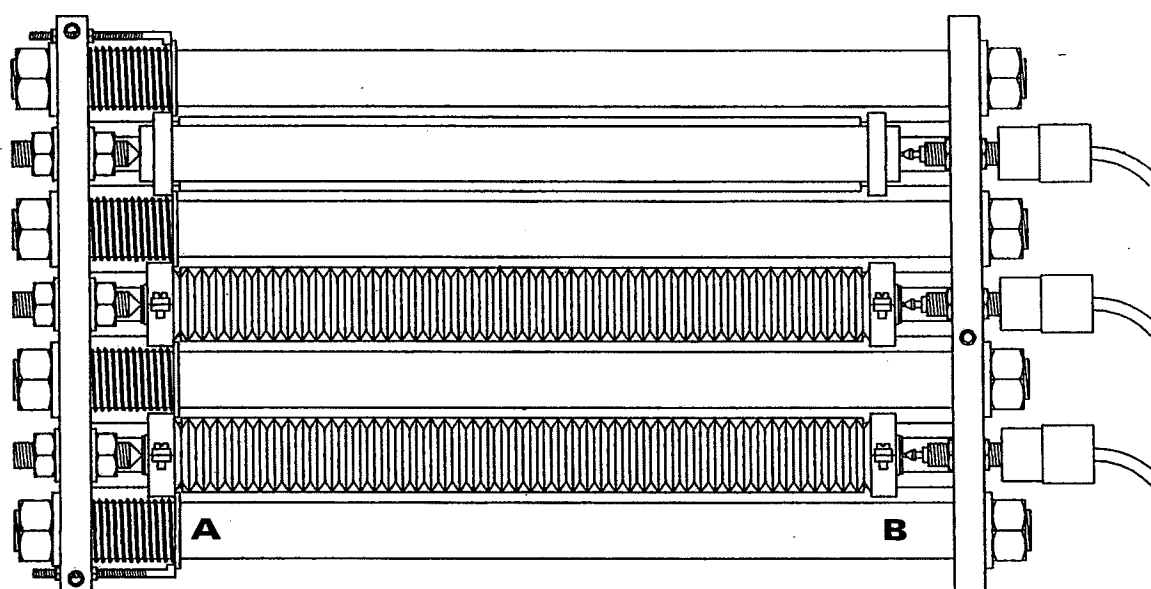
Figur 52. Autogen deformation målt lineært på cementpasta ved forskellige v/c fra 0.27 til 0.70. Fra /108/.

5 FORSØG

5.1 Måleudstyr

5.1.1 DILATOMETER

Under projektet er udviklet et specielt forsøgsudstyr til måling af autogen deformation. Det består af et dilatometer og et tilhørende formsystem til indkapsling af cementpastaen, se Figur 53. En detaljeret beskrivelse af opbygning, virkemåde m.m. er givet i rapporten "Dilatometer".



Figur 53. Dilatometer med 2 prøveemner og 1 referencestang (øverst). Emnerne fastholdes ved A (til venstre) med spiral-fjedre, og længdeændringerne aftastes ved B (til højre) af flytningstransducere.

Forsøgsudstyret registrerer prøveemnets lineære deformation, jf. afsnit 4.3.1 og 4.3.2. Forsøgsudstyret er særligt derved, at målinger kan påbegyndes, mens pastaen endnu er plastisk. Dette skyldes et specielt formsystem af korrugerede rør, jf. Figur 53. Korrugeringen medfører let deformerbarhed i rørets længderetning og veldefineret geometri i tværretningen. Indkapslingen hindrer i øvrigt stofudveksling med omgivelserne (CO_2 og H_2O).

Under måling er forsøgsudstyret nedsænket i et termostatbad ved $30.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Den intime kontakt med termostatvæsken sikrer en effektiv temperaturstyring af dilatometer og prøveemner.

I dilatometret foretages en samtidig måling på 2 prøveemner og en referencestang af metallet invar. Målingen på referencestangen benyttes bl.a. til kontrol af drift i elektronik. Under

forsøgene varierer målesignalet på referencestangen typisk ca. 10 μm .

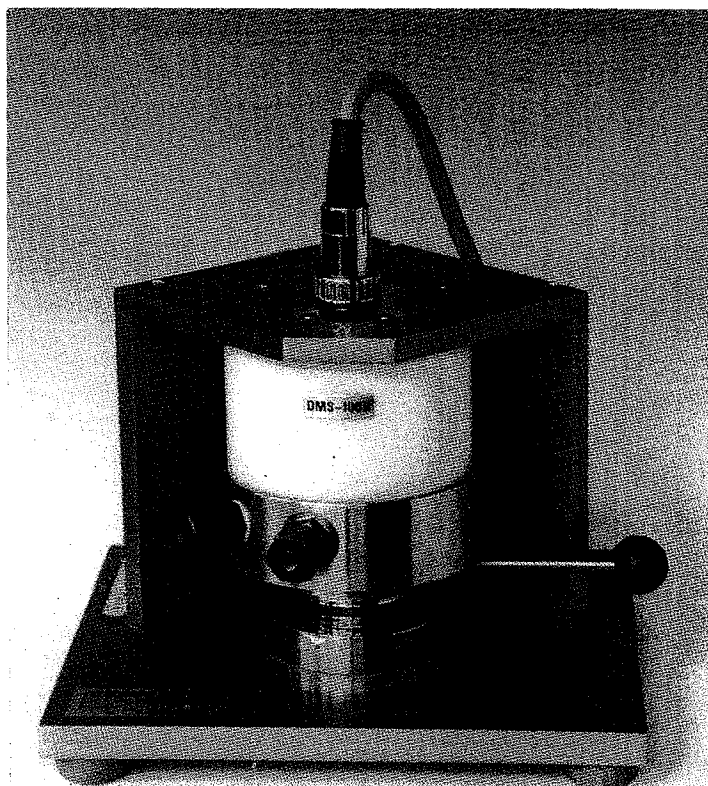
De to prøveemner er altid fremstillet af samme pasta. Dette muliggør kontrol af repeterbarhed.

Blanding, udstøbning, forsegling og montage i dilatometret varer ca. 50 minutter. Målingerne påbegyndes 1 time efter vandtilsætning.

Transducersignaler og temperaturer i udvalgte punkter registreres automatisk og lagres hvert kvarter i en tilkoblet data-logger. Måleresultater overføres og viderebearbejdes på PC.

5.1.2 FUGTMÅLEUDSTYR

Autogen RF-ændring i hårdnende cementpasta er registreret med et fugtmåleudstyr af typen Rotronic Hygroskop DT med WA-14TH og WA-40TH målestationer, se Figur 54. En detaljeret beskrivelse af det benyttede fugtmåleudstyr er givet i rapporten "Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr".



Figur 54. Rotronic WA-14TH målestation. Målestationen indeholder en temperaturføler samt en RF-sensor. WA-40TH har et større målekammer, men dette er afproppet, så der i alt rådes over 4 principielt ens målestationer.

Målestationerne er anbragt i en klimakasse termostateret til $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Før og efter hvert forsøg kalibreres RF-sensorerne med mattede saltopløsninger af K_2SO_4 (97.0% RF), KNO_3 (92.3% RF), KCl (83.6% RF) og NaCl (75.1% RF). Måleusikkerheden i intervallet 75-100% RF bringes herved ned på $\pm 1\%$ RF.

En væsentlig årsag til målefejl er fugttab fra pastaprøven, jf. rapporten "Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr". Denne fejlkilde kontrolleres ved altid at måle på samme pasta på samtlige 4 målestationer.

For at sikre hurtig fugtligevægt mellem pasta og RF-føler nedknuses pastaen før måling. Dette nødvendiggør forhårdning af pastaen. Under forhårdningen er pastaen anbragt i fugttætte teflonstøbeforme i klimaskab ved $30^\circ C$. For at modvirke bleeding roteres formene kontinuert under forhårdningen. Efter afformning nedknuses pastaen i CO_2 -fri atmosfære ved $RF \approx 98\%$. Ca. 10 g af den nedknuste pasta anbringes straks i fugtmålestationerne. Første måling foretages 9 timer efter vandtilsætning.

Målesignaler fra RF-sensorer og termoelementer registreres automatisk hvert kvarter og lagres i en tilkoblet datalogger. Måleresultater overføres og viderebearbejdes på PC.

5.2 Fremstilling af prøvelegemer

Pastaerne, som anvendes under dette projekt, er normalt fremstillet af samme cementtype, har samme indhold af superplastificeringsstof osv. I et enkelt forsøg benyttedes f.eks. en anden cementtype, men da nævnes det udtrykkeligt. De materialer, der beskrives i dette afsnit, er dem, som normalt anvendes.

Bemærk at v/c-forholdet betyder vægtforholdet mellem vand og cement og %-mikrosilica vægtforholdet mellem mikrosilica og cement. Et v/c på 0.30 betyder således 0.30 g vand pr. 1.00 g cement (inkluderet vand i superplastificeringsstof), og 10% mikrosilica betyder 0.10 g mikrosilica pr. 1.00 g cement.

Valg af blanderecept, blandeprocedure m.m. er beskrevet i rapporten "Forforsøg".

5.2.1 MATERIALER

5.2.1.1 Cement

Den anvendte cement er hvid portlandcement. Dette er en hurtighærdnende cement, som ikke indeholder flyveaske. Cementens specifikke overflade er: 426 m²/kg (Blaine). Kemisk sammensætning fremgår af Tabel VIII. Yderligere data for cementen findes i bilag II i rapporten "Forforsøg".

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	Na ₂ O-ækv
63.9	22.6	4.3	1.0	3.6	0.16

Tabel VIII. Kemisk sammensætning i vægt-% (Bogue) af den anvendte hvide portlandcement.

5.2.1.2 Mikrosilica

Mikrosilica tilsættes som slurry. Slurrien indeholder ca. 50% vand. Mikrosilicaens specifikke overflade er: ca. 23 m²/g (BET). Mikrosilicaens kemiske sammensætning fremgår af Tabel IX. Yderligere data for mikrosilicaslurrien findes i bilag IV i rapporten "Forforsøg".

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O-ækv	MgO	SO ₃	LOI
94.7	0.18	1.17	0.30	0.51	0.17	1.59

Tabel IX. Kemisk sammensætning af mikrosilica i vægt-%.

5.2.1.3 Vand

Det anvendte vand er destilleret vand fra DtH's anlæg.

5.2.1.4 Superplastificeringsstof

Superplastificeringsstoffet er melaminbaseret og af mærket Sikament FF. Det tilsættes i væskeform i 3.5% af pulvervægten (cement+mikrosilica). Væskens tørstofindhold er ca. 30 vægt-%. Øvrige data fremgår af bilag I i rapporten "Forforsøg".

5.2.2 BLANDING

5.2.2.1 Blandemaskine

Den anvendte blandemaskine er en 5 l laboratorieblender af fabrikat SEGER. Maskinen er forsynet med 2 gear. Blanding sker ved højeste hastighedstrin.

5.2.2.2 Blandeprocedure

Blandeproceduren er speciel, idet pastaerne indledningsvis blandes ved et lavt v/c. Dette medfører, at pastaerne er stride under blandingen. Afslutningsvis tilsættes yderligere vand, så det endelige v/c opnås. Denne blandeprocedure sikrer dispergering af mikrosilicaen, jf. rapporten "Forforsøg". Blandeproceduren består i:

3 min blanding af	vand slurry superplast. cement	} v/c=0.20

2 min pause

3 min blanding

restvand til egentligt v/c tilsættes

1 min blanding for homogenisering

5.2.2.3 Temperatur

Materialerne opbevares og udstøbes ved rumtemperatur, ca. 20°C. For at accelerere cementpastaernes egenskabsudvikling er forsøgstemperaturen 30.0°C.

5.3 Resultater

Under projektet er der primært udført målinger af autogen deformation og autogen RF-ændring. Supplerende er der foretaget målinger, bl.a. med Nuclear Magnetic Resonance, NMR.

Antallet af udførte forsøg har været begrænset af projektets varighed, $2\frac{1}{2}$ år. En lang række parametre må forventes at påvirke måleforløbene: cementsammensætning, tilsætningsstoffdocering, puzzolantilsætning, dispergering af mikrosilica, specifik overflade af mikrosilica, finhed af cement, temperatur osv. Hvis alle kombinationer af blot nogle få af disse parametre skulle undersøges, ville det kræve umådelig mange års forsøgstid.

Overordnet er autogen RF-ændring og autogen deformation derfor undersøgt ved et 2-faktorforsøg; ved de udførte forsøg udfor-skes især indflydelsen af v/c og mikrosilicatilsætning. Virkningen af superplastificeringsstoffdocering, cementtype m.m. er kun undersøgt overfladisk.

Forsøgsvarigheden er typisk 2 uger, dog er der gennemført enkelte langtidsforsøg op til $5\frac{1}{2}$ år. $t=0$ regnes fra vandtilsætning.

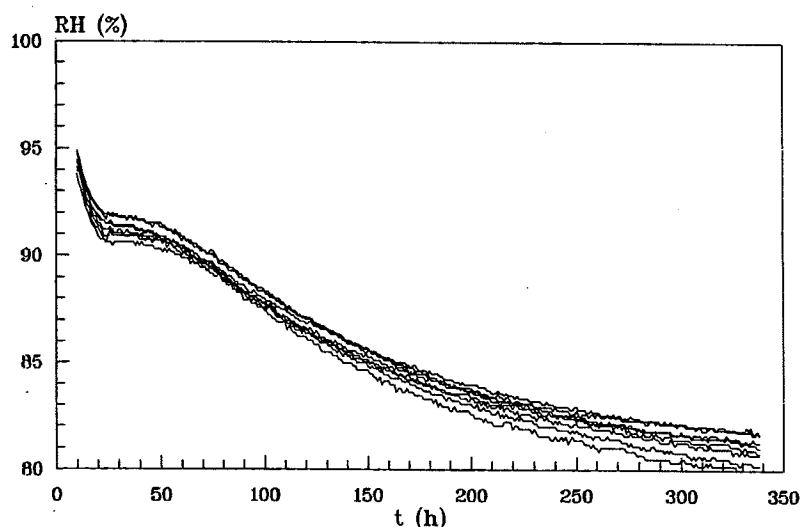
Samtlige måleforløb af autogen RF-ændring og autogen deformation er vist separat i rapporten "Bilag".

5.3.1 AUTOGEN RF-ÆNDRING

5.3.1.1 Repeterbarhed

Alle målinger af autogen RF-ændring er registreret samtidigt på 4 fugtmålestationer. På grund af utætte pakningsringe i 2 af fugtmålestationerne er der i nogle tilfælde sket en frasortering af måleforløb, jf. rapporten "Rotronic Hygroskop DT Fugtmåleudstyr". De RF-forløb som vises i de følgende afsnit er dannet som middelværdi af 2-4 måleforløb.

Figur 55 viser en gentagen måling på samme pasta. Kurveskaren udgøres således af $2 \cdot 4 = 8$ måleforløb. Alle 8 forløb er tilnærmelsesvis ens. Afvigelserne mellem kurverne udgøres hovedsagelig af en RF-parallelforskydning på op til 2% RF. En del af denne variation kan være forårsaget af RF-følerens måleunøjagtighed, ca. $\pm 1\%$ RF, men også fugttab under nedknusning af pastaen kan influere.



Figur 55. Undersøgelse af repeterbarhed på måling af autogen RF-ændring. De viste kurver er for pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica. Målingen er foretaget 2 gange, hver gang på 4 fugtmålestationer. Samtlige kurver forløber inden for et bånd på 2% RF. Variationen skyldes ikke utætheder i målestationerne, idet afvigelserne mellem kurverne efter 20 h og 300 h er omtrent lige store.

Ved at danne middelværdi af flere RF-måleforløb reduceres ubestemtheden på resultatet. Ved sammenligninger i de følgende afsnit bør det erindres, at RF-middelværdikurverne kun er fastlagt inden for ca. $\pm 0.5\%$ RF.

5.3.1.2 Indflydelse af parametre

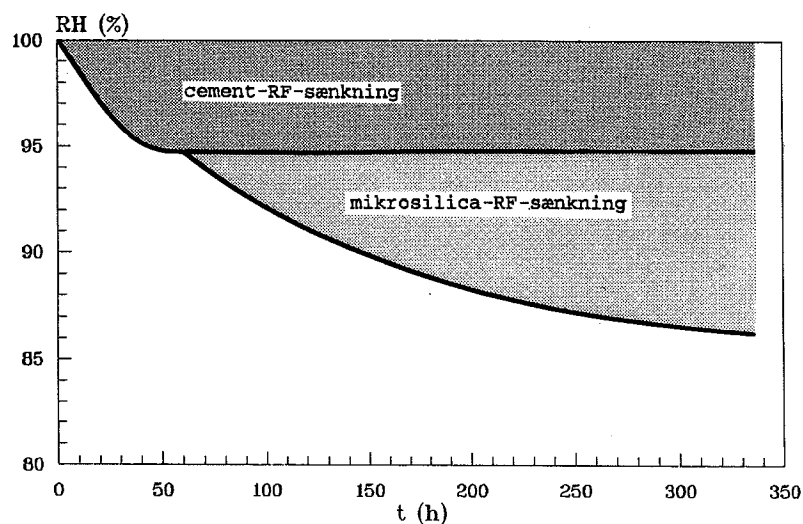
Indflydelse af v/c og mikrosilicatilsætning på autogen RF-ændring vises i oversigt i Figur 57. Som det fremgår af figuren, kan kurverne naturligt opsplittes i 2 dele:

1) En basis RF-sænkning der forløber gennem hele målingen. Denne del er tilnærmelsesvis uafhængig af mikrosilicatilsætningen men afhænger af v/c .

2) En ekstra RF-sænkning der først begynder efter ca. 2-3 dage og overlejrer basis RF-sænkningen. Den ekstra RF-sænkning er tilnærmelsesvis uafhængig af v/c men afhænger betydeligt af mikrosilicatilsætningen.

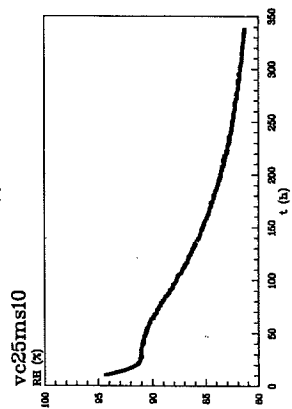
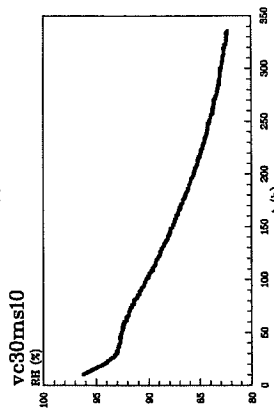
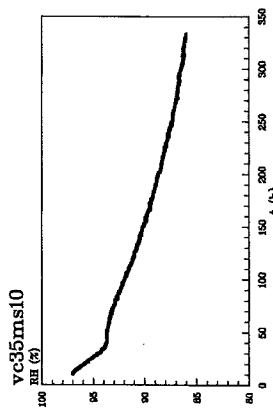
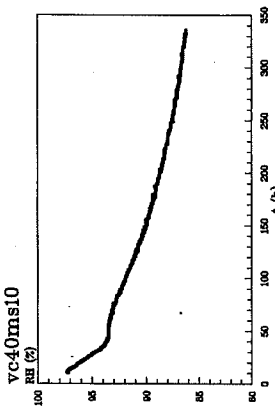
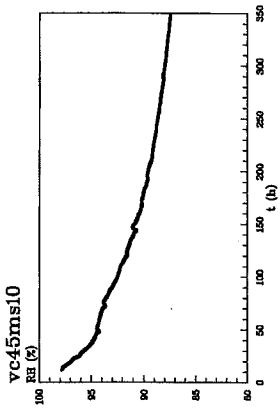
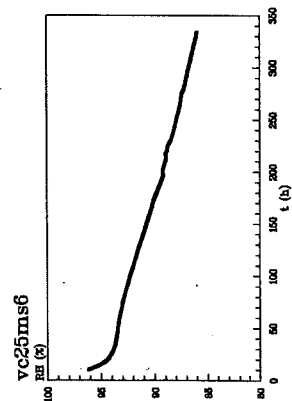
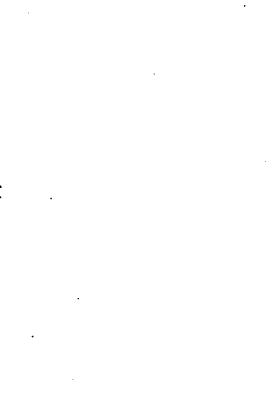
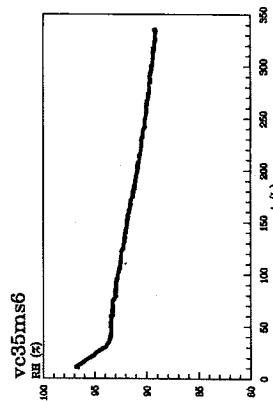
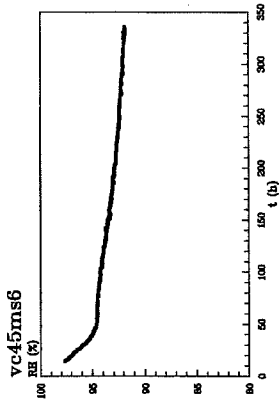
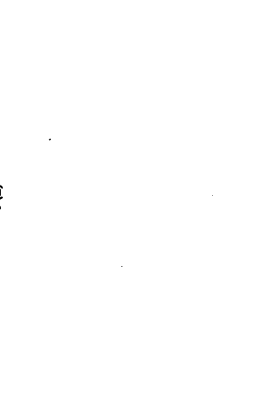
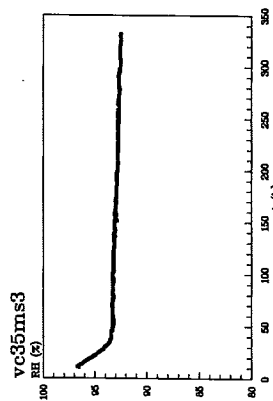
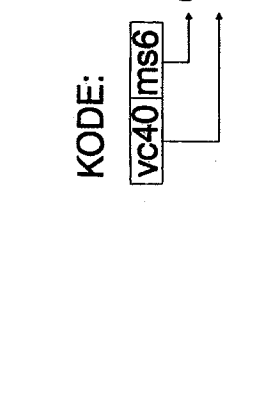
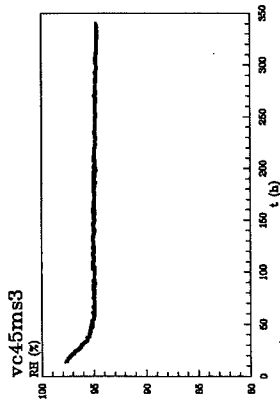
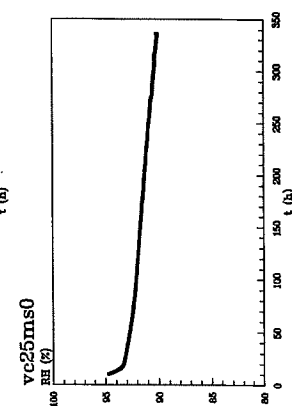
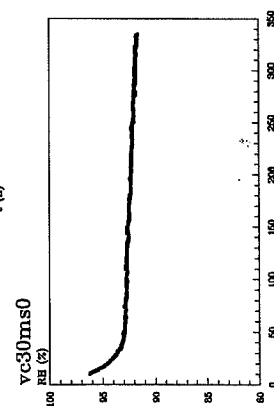
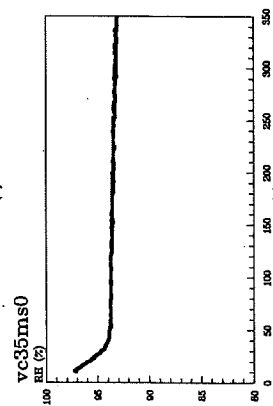
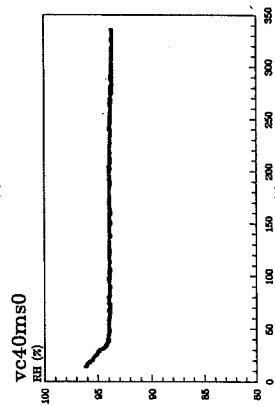
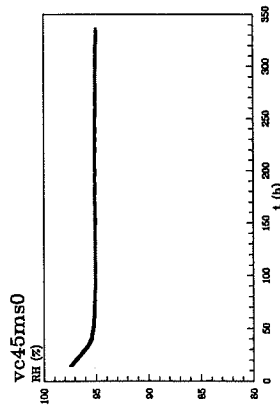
I det følgende benævnes disse 2 dele henholdsvis cement-RF-sænkningen og mikrosilica-RF-sænkningen. Årsagen til dette ordvalg vil fremgå af analysen bl.a. i afsnit 5.3.2.

Opsplitningen er skematiseret i Figur 56.



Figur 56. De autogene RF-forløb kan naturligt opsplittes i 2 dele: 1) en cement-RF-sænkning og 2) en mikrosilica-RF-sænkning der overlejrer 1).

Figur 57. (Figuren er på næste side). Måleforløb af autogen RF-ændring. Figuren viser indflydelse af v/c og mikrosilicaindhold. I hver søjle af grafer er mikrosilicaindholdet fastholdt og i hver række er v/c fastholdt. Pastaernes v/c og mikrosilicaindhold fremgår af notationerne ved graferne, eks. vc45ms6 angiver $v/c=0.45$ og vægtforholdet mikrosilica/cement = 6%. Graferne er sammenlignelige, idet de har ens akser: RF-aksen forløber fra 80-100% RF og tidsaksen fra 0-350 h \approx 2 uger.



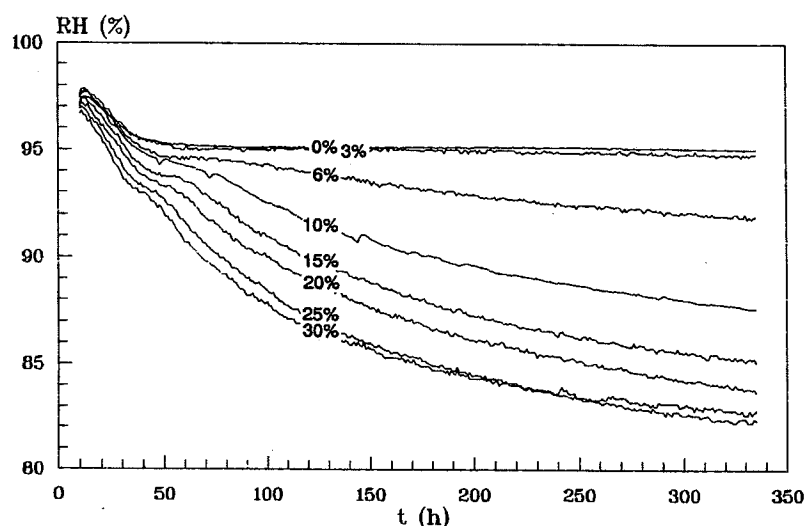
KODE:

vc40 ms6

6% mikrosilica
v/c-forhold 0.40

Mikrosilica

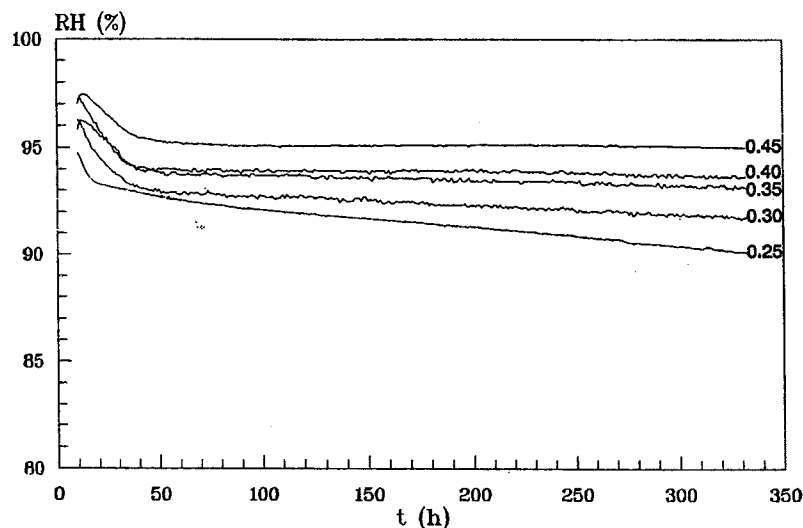
Mikrosilicas indflydelse på autogen RF-ændring ved $v/c=0.45$ vises i Figur 58. Mikrosilica ses at påvirke RF-ændringen markant. Cirka 2 døgn efter vandtilsætning indledes en kraftig RF-sænkning, der afhænger af mikrosilicamængden. Inden for måleusikkerheden er der ikke nogen forskel på 0 og 3% mikrosilicatilsætning. 6, 10, 15, 20, 25 og 30% mikrosilica medfører en stærkt forøget RF-sænkning. Starttidspunktet for mikrosilica-RF-sænkningen forskydes mod tidligere terminer ved større mikrosilicatilsætning. Ved $v/c=0.25$ og 0.35 er de samme tendenser observeret, også specielt at forløbene for 0 og 3% mikrosilica er ens.



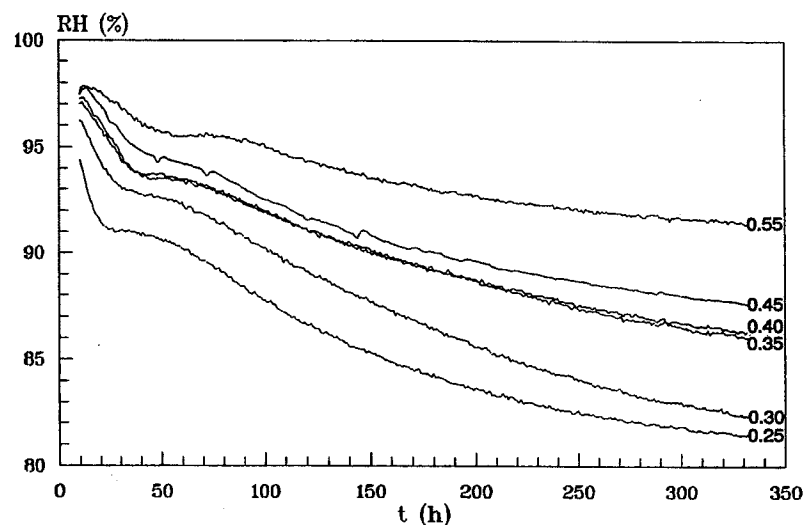
Figur 58. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.45$ og varierende mikrosilicatilsætning (0-30%). Mikrosilicaindholdet i pastaerne er anført på kurverne.

v/c -forhold

Figur 59 og Figur 60 viser indflydelse af v/c på autogen RF-ændring. Det fremgår, at et lavere v/c -forhold medfører en kraftigere RF-sænkning. Effekten, der ikke er særlig markant, består hovedsagelig i en forskydning af RF-niveauet. Desuden ses mikrosilica-RF-sænkningen at starte tidligere ved lavere v/c , jf. Figur 60.



Figur 59. Autogen RF-ændring i pasta med 0% mikrosilica ved v/c fra 0.25 til 0.45. Pastaernes v/c-forhold er anført ved kurverne.

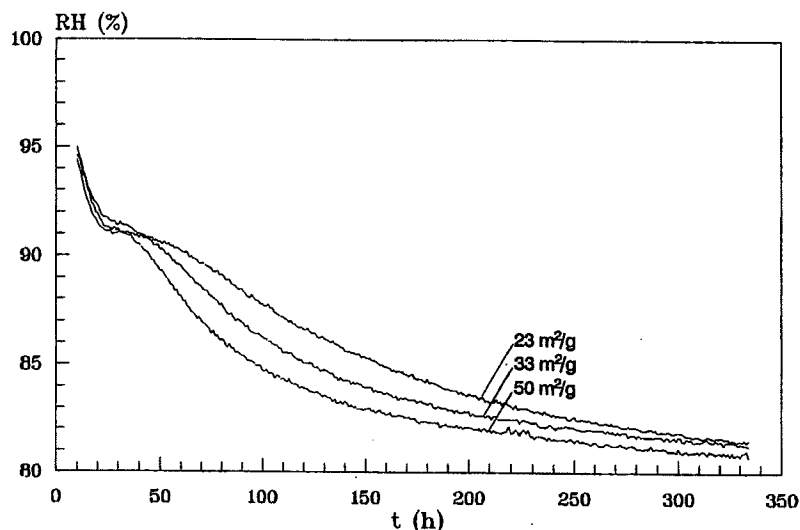


Figur 60. Autogen RF-ændring i pasta med 10% mikrosilica ved v/c fra 0.25 til 0.55. Pastaernes v/c-forhold er anført ved kurverne.

Specifik overflade

Figur 61 viser, hvordan mikrosilicas specifikke overflade, S , influerer på autogen RF-ændring. De to typer mikrosilica med $S=33$ og $S=50 \text{ m}^2/\text{g}$ er tilsat som veldispergeret tørpulver. Datablade for disse to typer mikrosilica findes i rapporten "Forforsøg" som bilag V og VI.

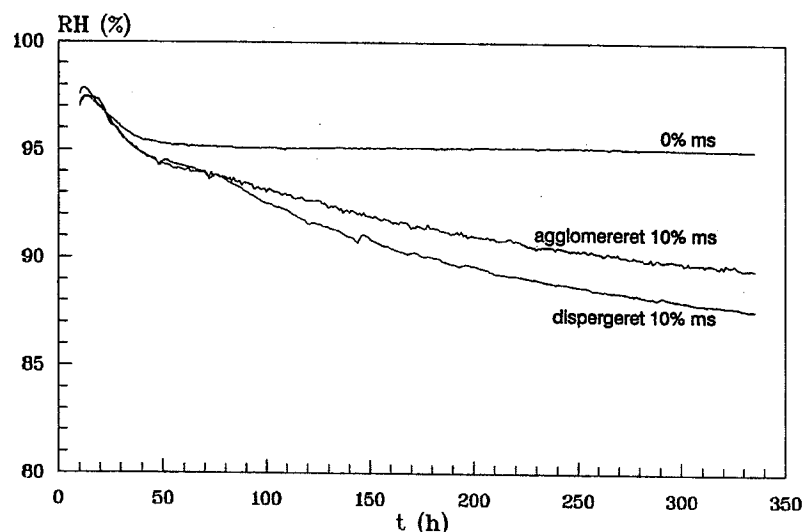
Det ses, at en forøget specifik overflade af mikrosilicaen medfører en hurtigere forløbende mikrosilica-RF-sænkning. RF-sænkningen ophører tilsyneladende ved samme slutniveau uafhængigt af den specifikke overflade. Starttidspunktet for mikrosilica-RF-sænkningen forskydes mod tidligere terminer ved større specifik overflade.



Figur 61. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.25$ og 10% mikrosilica med forskellige specifikke overflader. Mikrosilicaens specifikke overflade er anført på kurverne.

Dispergering af mikrosilica

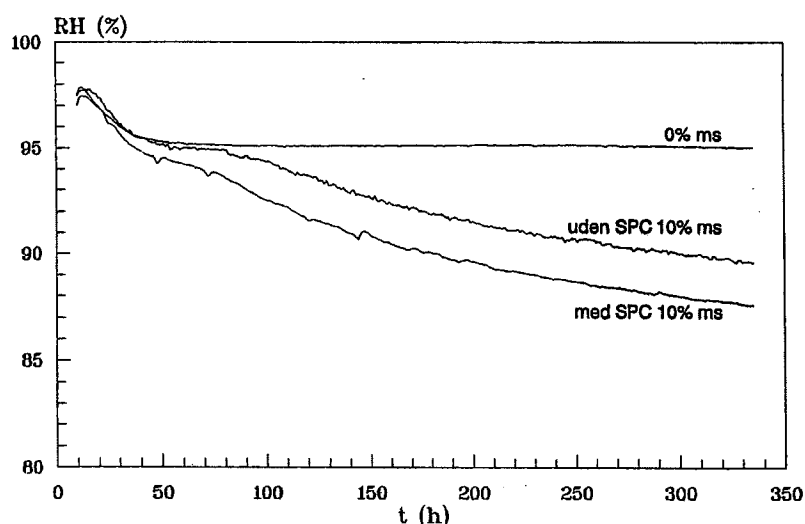
Figur 62 viser, hvordan dispergeringen af mikrosilicaen influerer på autogen RF-ændring. Pastaen med fuldstændig agglomereret mikrosilica er tilvirket med tørkompakteret mikrosilica og med en blandeprocedure, der er beskrevet i rapporten "Forsøg" (afsnit 3, prøve nr. 8). Som det fremgår af figuren, forløber mikrosilica-RF-sænkningen langsommere ved forringet dispergering. Dette er sandsynligvis forårsaget af, at diffusionsvejen for reaktanter og reaktionsprodukter er større for et agglomerat end for veldispergerede mikrosilicapartikler. Forskellen mellem de to kurver er dog beskeden. Dispergeringen af mikrosilica har tilsyneladende kun en mindre betydning for reaktionskinetikken. Starttidspunktet for mikrosilica-RF-sænkningen ændres heller ikke markant af dispergeringen.



Figur 62. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.45$ og 10% mikrosilica, der dels er dispergeret (nederst), dels agglomereret (midt). For at lette sammenligning er kurven for pasta ved $v/c=0.45$ uden mikrosilica indlagt (øverst).

Superplastificeringsstof

Figur 63 viser superplastificeringsstoffets indflydelse på autogen RF-ændring. Som det ses, medfører superplastificeringsstoffet en accelererung af forløbet. Ifølge datablad for superplastificeringsstoffet virker superplastificeringsstoffet accelererende, se bilag I i rapporten "Forforsøg". Dette er i overensstemmelse med ovenstående observation. Den viste effekt skyldes ikke at mikrosilicaen er agglomereret uden superplastificeringsstof. Mikrosilicaen i slurryform er veldispergeret, jf. rapporten "Forforsøg".

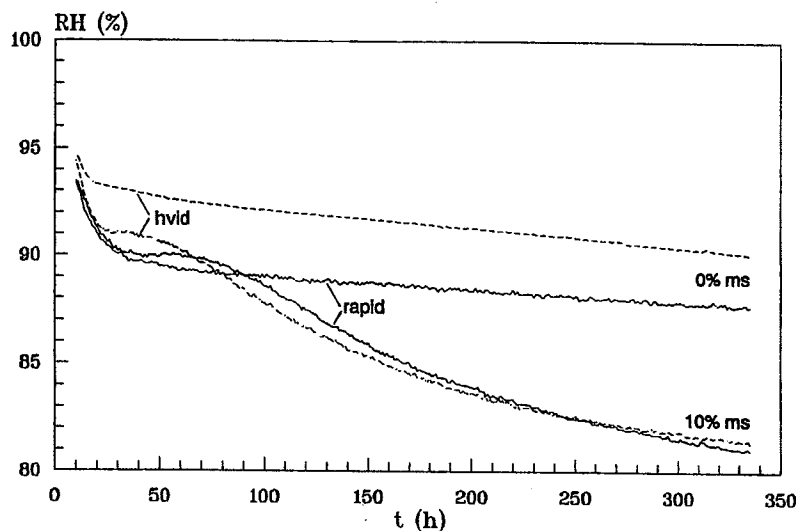


Figur 63. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.45$ og 10% mikrosilica dels uden superplastificeringsstof (midt), dels med superplastificeringsstof (nederst). For at lette sammenligningen er kurven for pasta ved $v/c=0.45$ uden mikrosilica indlagt (øverst).

Cementtype

I Figur 64 er cementtypens indflydelse vist. Målingerne er udført dels med hvid portlandcement dels med rapidcement. Datablade for cementerne findes i rapporten "Forforsøg" som bilag II og III. Rapidcement og hvid portlandcement er de danske cementtyper, der kemisk set afviger mest fra hinanden.

Cementtypen påvirker forløbene både tidsmæssigt og mht. RF. Hvorvidt dette skyldes f.eks. ændret alkali- eller klinkermi-neralindhold er uafklaret. Som det fremgår af kurverne, er mikrosilicas karakteristiske indflydelse uafhængig af cementtype.



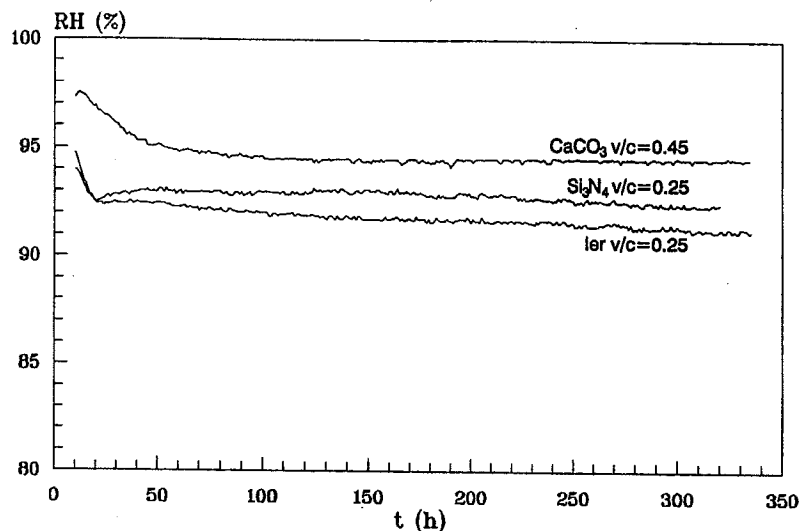
Figur 64. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.25$ dels af hvid portlandcement (---), dels rapidcement (—). For hver cementtype vises forløb med 0% mikrosilica (øverst) og 10% mikrosilica (nederst). Kurver for rapidcement ved $v/c=0.40$ er vist i rapporten "Bilag".

Alkaliernes indfyldelse er forsøgsvis undersøgt ved at iblande opløst NaOH og KOH. I en pasta af hvid portlandcement er blandevandet tilført NaOH og KOH svarende til forskellen i alkaliindhold for hvid portlandcement og rapidcement. Principielt overdokeres herved; kun den del af cements alkalier, der er bundet som alkalisulfater, går umiddelbart i opløsning ved kontakt med vand. Resten frigøres først sideløbende med hydratiseringen /117/. Autogen RF-ændring i pasta med alkali-tilsætning er vist i rapporten "Bilag". Alkalitilsætningen modificerer det autogene RF-forløb betydeligt mere end ændring af cementtype. Modifikationen består bl.a. i en acceleration af forløbet. Forskellene mellem måleforløbene for pasta af hvid portlandcement og rapidcement kan ikke umiddelbart sammenkædes med cementernes alkaliindhold.

Filler

Ialt er gennemført 3 forsøg med tilsætning af inerte fillere: CaCO_3 , ler og Si_3N_4 . Den specifikke overflade af disse er henholdsvis ca. 5, 3 og $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Både hvad angår partikelform og specifik overflade er Si_3N_4 -filler og mikrosilica sammenlignelig. Supplerende data for de anvendte fillere er givet i rapporten "Forforsøg" i bilag IX, X og XI.

Forsøgsresultaterne vises samlet i Figur 65. Som det fremgår forløber kurverne tilnærmelsesvis på samme måde som for pastaerne uden mikrosilica.

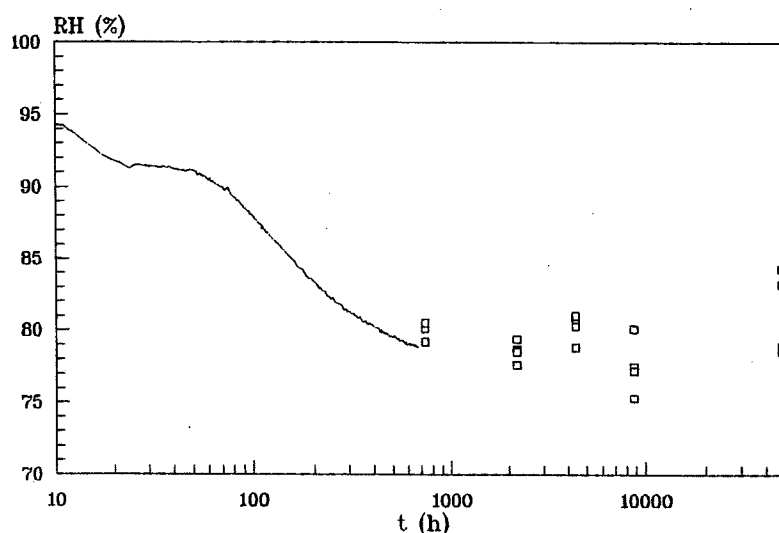


Figur 65. Autogen RF-ændring i pasta med 10% inert filler: CaCO_3 ved $v/c=0.45$ (øverst), ler ved $v/c=0.25$ (nederst) og Si_3N_4 ved $v/c=0.25$ (midt).

5.3.1.3 Langtidsforsøg

Måling af RF efter forsegleet hydratisering i 1, 3, 6 og 12 måneder er foretaget på pastaer ved $v/c=0.25$ og 0.45 med 0 og 10% mikrosilica. For pasta med $v/c=0.25$ og 10% mikrosilica er RF-værdier desuden målt efter $5\frac{1}{2}$ år. Indtil målingen starter, opbevares den nedknuste pasta i tilsmeltede glasampuller. Efter RF-måling benyttes prøverne desuden til bestemmelse af fordampelet og kemisk bundet vand.

En nærmere beskrivelse og samtlige måleresultater findes i notatet "Langtids-forsøg" i rapporten "Bilag". Eksempel på RF-måleresultater vises i Figur 66. Som det fremgår er variationen på disse RF-måleresultater betydelig, op mod $\pm 5\%$ RF. Dette skyldes formodentlig den mere omstændelige tilvirken af langtids-RF-prøverne.



Figur 66. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica. De indplottede punkter er fra langtidsprøver opbevaret i ampuller i 1, 3, 6, 12 måneder og $5\frac{1}{2}$ år. Måleværdier bestemt på denne måde ses at være meget usikre. Bemærk logaritmisk tidsakse.

5.3.2 ANALYSE AF RF-FORLØB

Forsøgene viser, at mikrosilicatilsætning har en væsentlig indflydelse på autogen RF-ændring i hårdnende cementpasta, se Figur 57 - Figur 65. I det følgende afsnit analyseres dette nærmere.

Præcis hvilken mekanisme, der forårsager mikrosilica-RF-sænkningen, jf. Figur 56, vides ikke. En række forhold kan tænkes at være betydende for den iagttagne ændring i RF-værdi, f.eks.:

1) Mikrosilicapartiklerne (fillereffekter)

- a) De små mikrosilicapartikler påvirker og accelererer cementreaktionen ved at virke som kimdannere
- b) Mikrosilicapartiklerne ændrer porestrukturen; der er et størrelsesmæssigt spring fra cementpartikler til mikrosilicapartikler. Alt andet lige er selvudtørring kraftigere i en fin porestruktur end i en grov. Selvudtørring fra cementreaktionen vil derfor forstærkes, når den "møder" et spring i porestruktur.

2) Mikrosilicaens reaktion (puzzolaneffekter)

- a) Kemisk svind ved den puzzolane reaktion medfører vandindsugning i porestrukturen og dermed selvudtørring, jf. afsnit 3.1.
- b) Reaktionsproduktet ved den puzzolane reaktion forfiner porestrukturen, hvorved cementreaktionens RF-sænkning forstærkes.

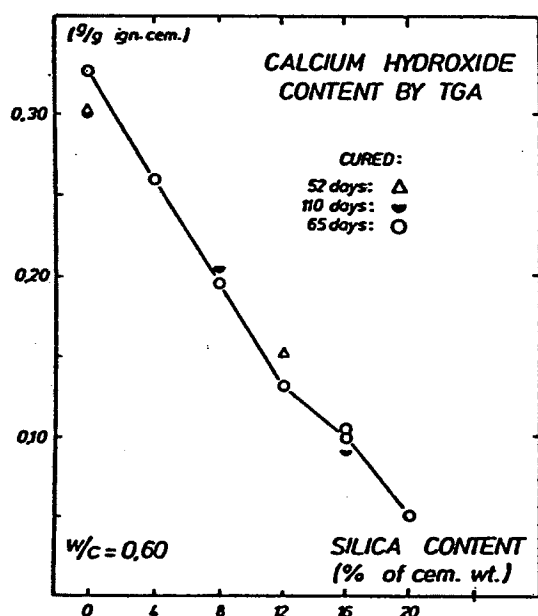
Mikrosilicas indvirken på cementpasta kan naturligt opdeles i puzzolan- og fillereffekter, se bl.a. /149/. Puzzolaneffekter opstår som følge af mikrosilicaens kemiske reaktion, mens fillereffekter skyldes selve mikrosilicapartiklernes fysiske geometriske egenskaber. Med denne terminologi er punkt 1 fillereffekter og 2 puzzolaneffekter.

De udførte forsøg peger på, at punkt 2a er den væsentligste mekanisme:

□ Ved substitution af mikrosilicaen med inert filler forsvinder mikrosilica-RF-sænkningen fuldstændig, jf. Figur 65. Dette peger på, at mikrosilica-RF-sænkningen ikke skyldes en fillereffekt.

□ Af Figur 59 og Figur 60 fremgår det, at mikrosilica-RF-sænkningen er tilnærmelsesvis uafhængig af v/c. Dette antyder, at cementreaktionen ikke har væsentlig indflydelse på mikrosilica-RF-sænkningen, idet cementens reaktionsforløb afhænger betydeligt af v/c /50/. De beskrevne mekanismer i punkt 1 og 2b er derfor formodentlig ikke betydende.

□ Af Figur 58 ses det, at en forøget mikrosilicatilsætning forstærker mikrosilica-RF-sænkningen. Men øges mikrosilicamængden fra 25 til 30%, accelereres mikrosilica-RF-sænkningen kun indledningsvis; ved senere terminer er kurverne sammenfaldende. Dette forhold peger direkte på, at mikrosilica-RF-sænkningen er betinget af den puzzolane reaktion. En mikrosilicadocering på ca. 25% vil netop forbruge alt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i pastaen, se Figur 67. Da den puzzolane reaktion er begrænset af tilgang af $\text{Ca}(\text{OH})_2$, begrænses mikrosilica-RF-sænkningen hermed også.



Figur 67. Calciumhydroxidindhold i velhærdnet cementpasta ($v/c=0.6$) som funktion af mikrosilicaindhold. Calciumhydroxiden forbruges ved mikrosilicaens puzzolane reaktion. Ca. 25% mikrosilica ses at opbruge al Calciumhydroxiden. Fra /146/.

□ Målinger med Nuclear Magnetic Resonance (NMR) viser, at mikrosilicaen ved $v/c=0.25$ har en dormantperiode på ca. 1 døgn, jf. notatet "NMR-målinger" i rapporten "Bilag". Mikrosilica-RF-sænkningen starter kort tid herefter. Det virker derfor naturligt at sammenkæde mikrosilica-RF-sænkningen med mikrosilicaens puzzolane reaktion.

□ En nærmere analyse af RF-forløbene ved varierende specifik overflade for mikrosilicaen viser, at mikrosilica-RF-sænkningen direkte afhænger af mikrosilicaens reaktionsgrad (se afsnit 5.3.2.1).

5.3.2.1 Specifik overflade

I dette afsnit foretages en nærmere undersøgelse af kurveforløbene i Figur 61.

/151/ har gennemført en analytisk bearbejdning af ikke-katalyserede væske-faststofreaktioner. Mikrosilicas puzzolane reaktion antages i det følgende at være af denne type.

Forløbet ved en væske-faststofreaktion består af en række kemiske og fysiske processer, bl.a. opløsning af stoffer,

diffusion gennem reaktionsprodukter osv. Disse processer forløber succesivt, hvorfor den langsomste styrer den totale reaktionshastighed. /151/ anfører, at en af følgende processer vil udgøre det hastighedsbestemmende trin:

- a) overfladefilmdiffusion
- b) diffusion gennem reaktionsprodukter
- c) kemisk reaktion

Variation af partikelstørrelsen kan benyttes til undersøgelse af det hastighedsbestemmende trin. Ved ovennævnte processer vil den tid, der medgår for opnåelse af samme reaktionsgrad, afhænge af partikelradius, R, efter følgende udtryk /151/:

- a) $\frac{t_a}{t_b} = \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^{1.5 \text{ til } 2.0}$ (overfladefilmdiffusion)
- b) $\frac{t_a}{t_b} = \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^2$ (diffusion gennem reaktionsprodukter) (15)
- c) $\frac{t_a}{t_b} = \frac{R_a}{R_b}$ (kemisk reaktion)

Tiden behøver ikke nødvendigvis at regnes fra reaktionsstart. Det kan være fra et vilkårligt tidspunkt i forløbet, blot reaktionsgraderne er ens. Da $\frac{t_{0,a}}{t_{0,b}} = \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^x$ og $\frac{t_{1,a}}{t_{1,b}} = \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^x$ have nemlig:

$$\frac{t_{1,a} - t_{0,a}}{t_{1,b} - t_{0,b}} = \frac{t_{1,b} \cdot \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^x - t_{0,b} \cdot \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^x}{t_{1,b} - t_{0,b}} = \left(\frac{R_a}{R_b}\right)^x$$

For ensformede partikler er den specifikke overflade omvendt proportional med den karakteristiske dimension, f.eks. radius for kugler: $S = \frac{A}{\rho V} = \frac{4\pi R^2}{\rho \frac{4}{3}\pi R^3} = k \frac{1}{R}$. Heraf ses, at $\frac{R_a}{R_b} = \frac{S_b}{S_a}$.

Ved indsættelse i (15) og logaritmering have:

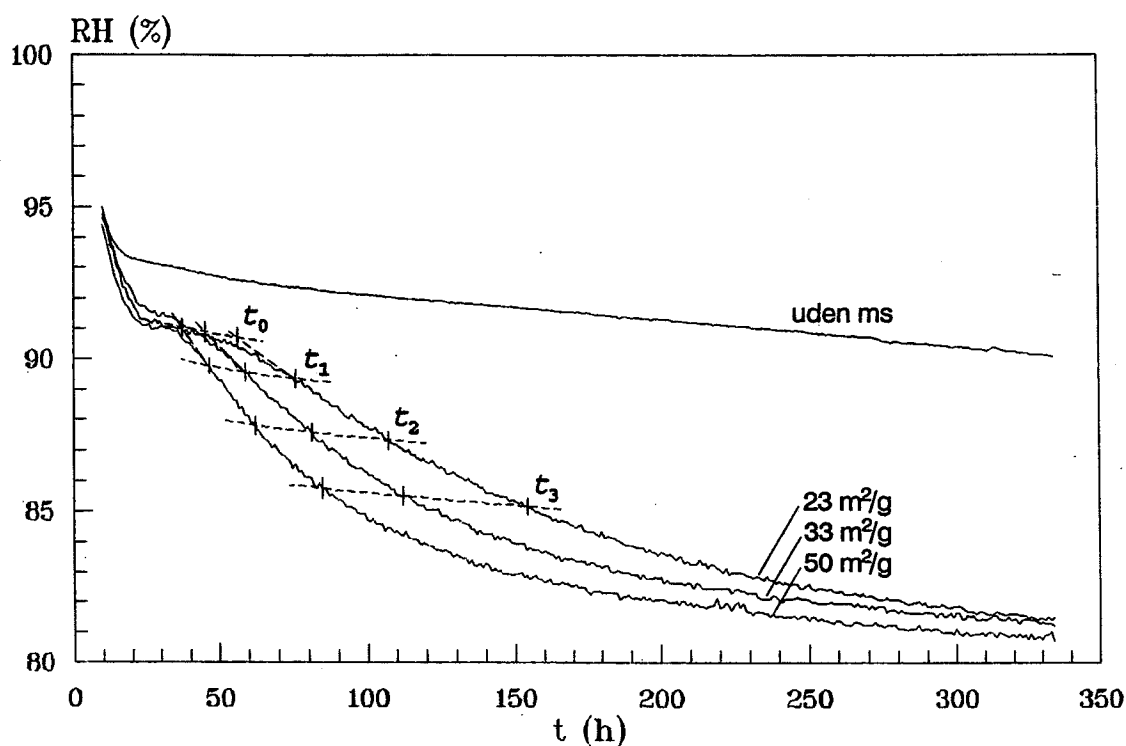
- a) $\log t_a - \log t_b = -(1.5 \text{ til } 2.0) \cdot (\log S_a - \log S_b)$
- b) $\log t_a - \log t_b = -2 \cdot (\log S_a - \log S_b)$
- c) $\log t_a - \log t_b = -1 \cdot (\log S_a - \log S_b)$

En dobbeltlogaritmisk afbildning af tid for opnåelse af samme reaktionsgrad som funktion af specifik overflade vil således give rette linier. Hældningskoefficienten udpeger efter (15) det hastighedsbestemmende trin.

Kurverne i Figur 61 repræsenterer reaktionsforløb ved varierende specifik overflade for mikrosilicaen. Hvis en given RF-senkning fra kurven uden mikrosilica kun afhænger af mikrosilicaens reaktionsgrad kan ovenstående udtryk simpelt tages i anvendelse.

I Figur 68 er kurverne fra Figur 61 afskåret ved 4 tilfældigt

valgte RF-sænkingsniveauer: 0%, 1.6%, 3.3% og 5.1% RF. Skæringerne udpeger for hver kurve et sæt tidskoordinater: (t_0 , t_1 , t_2 , t_3). Bemærk at t_0 er det tidspunkt, hvor mikrosilica-RF-sænkningen formelt set begynder. Dette tidspunkt er bestemt ved tilbageekstrapolering af mikrosilica-RF-sænkningen.



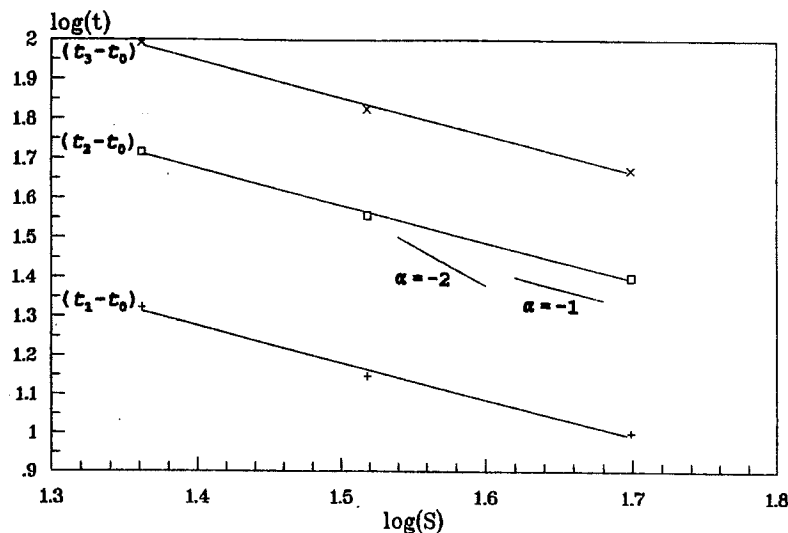
Figur 68. Autogen RF-ændring i pasta ved $v/c=0.25$ og 10% mikrosilica med forskellige specifikke overflader. Kurven for $v/c=0.25$ uden mikrosilica er desuden indtegnet. Kurverne er afskåret ved forskellige mikrosilica-RF-sænkingsniveauer. Dette udpeger tidspunkter for ens reaktionsgrader ved forskellig specifik overflade.

Tider aflæst i Figur 68 er angivet i Tabel X.

S (m^2/g)	23	33	50
t_0 (h)	55	45	37
t_1 (h)	76	59	47
t_2 (h)	107	81	62
t_3 (h)	153	112	84

Tabel X. Tider hvor mikrosilicas reaktionsgrad antages ens ved varierende specifik overflade. Mikrosilica-RF-sænkningen begynder ved t_0 .

Idet tid regnes fra t_0 , er $\log(t)$ optegnet som funktion af $\log(S)$ i Figur 69.



Figur 69. Dobbellogaritmisk afbildning af reaktionstid, $t=t_i-t_0$, som funktion af specifik overflade for mikrosilica. Af de indlagte liniestykker med $\alpha=-1$ og $\alpha=-2$ fremgår det, at $\alpha=-1$.

Som det ses, udgør punkterne rette linier med hældningskoefficient $\alpha=-1$. Dette svarer ifølge (15) til, at en kemisk reaktion er hastighedsbestemmende for mikrosilicas puzzolane reaktion. Dette stemmer overens med forsøg angivet i /149/; på baggrund af målinger af kemisk svind, varmeudvikling og aktiveringsenergi for calciumhydroxid-mikrosilicapastaer konkluderes, at en kemisk reaktion er hastighedsbestemmende ved mikrosilicas puzzolane reaktion. Denne konklusion bestyrkes ved sammenligning med andre referencer i /149/.

Sammenhængene i Figur 69 kan benyttes til vurdering af reaktionsforløb for andre specifikke overflader end de undersøgte. Ved forlængelse af den nederste linie i Figur 69 kan for $S=1 \text{ m}^2/\text{g}$ beregnes en (t_1-t_0) -værdi på ca. 500 h. Da t_0 også forskydes mod senere terminer ved faldende S , kan t_1 anslås til ca. 1 måned (672 h). Dvs. hypotetisk vil tilsætning af 10% mikrosilica med en specifik overflade på $1 \text{ m}^2/\text{g}$ først efter ca. 1 måned bidrage med en mikrosilica-RF-sænkning på 1.6% RF. Dette vil næppe kunne afsløres med det anvendte forsøgsudstyr.

Et forsøg med tilsætning af 30% flyveaske er gennemført. Kurven er vist i rapporten "Bilag". Flyveaske kan principielt betragtes som en mikrosilica med et lavt SiO_2 -indhold, ca. 60%, og en meget lav specifik overflade, ca. $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$. Der er ingen signifikant forskel på forløbet med og uden flyveaske. Dette er ikke overraskende, jf. ovenstående beregning.

Datablad for den anvendte flyveaske findes i rapporten "Forforsøg" som bilag VIII.

5.3.2.2 Start af mikrosilica-RF-sænkning

Af Figur 58 fremgår det, at starttidspunktet for mikrosilica-RF-sænkningen forskydes mod senere terminer ved mindre mikrosilicatilsætninger. Specielt ved 3% mikrosilica starter mikrosilica-RF-sænkningen endda ikke inden for måletiden, 2 uger.

NMR-målinger på pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica viser, at mikrosilicaens reaktion starter efter ca. 1 døgn, jf. notatet "NMR-målinger" i rapporten "Bilag". Mikrosilica-RF-sænkningen for den samme pasta starter derimod først efter ca. 2 døgn, jf. f.eks. Figur 60. Tilsyneladende skal mikrosilicaen reagere i en vis udstrækning før mikrosilica-RF-sænkningen igangsættes. For den nævnte pasta er mikrosilicaens reaktionsgrad ca. 20% ved start af mikrosilica-RF-sænkningen, svarende til 2% omsat mikrosilica i forhold til cementmængden.

Antages det, at mikrosilicaens reaktionsforløb er tilnærmelsesvis uafhængig af mikrosilicamængden, kan dette forklare den observerede forskydning af starttidspunktet for mikrosilica-RF-sænkningen: Ved tilsætning af f.eks. 20% mikrosilica vil 2% omsat mikrosilica i forhold til cementvægten opnås hurtigt. Ved tilsætning af 3% mikrosilica skal $\frac{1}{3}$ af mikrosilicaen have reageret før 2% omsat mikrosilica i forhold til cementmængden er opnået. Dette varer formodentlig mange uger, jf. reaktionsforløbet i notatet "NMR-målinger" i rapporten "Bilag".

Årsagen, til at de første ca. 2% omsat mikrosilica ikke medfører en RF-sænkning, kendes ikke. En tolkning kan være, at en vis mængde mikrosilica skal reagere, før der skabes en konnektivitet mellem reaktionsprodukterne, og porestrukturen dermed ændres markant. Hvis dette var tilfældet, måtte det forventes, at en ændring af v/c fra 0.25 til 0.45 ville reducere mikrosilica-RF-sænkningen kraftigt. Dette kan ikke konstateres.

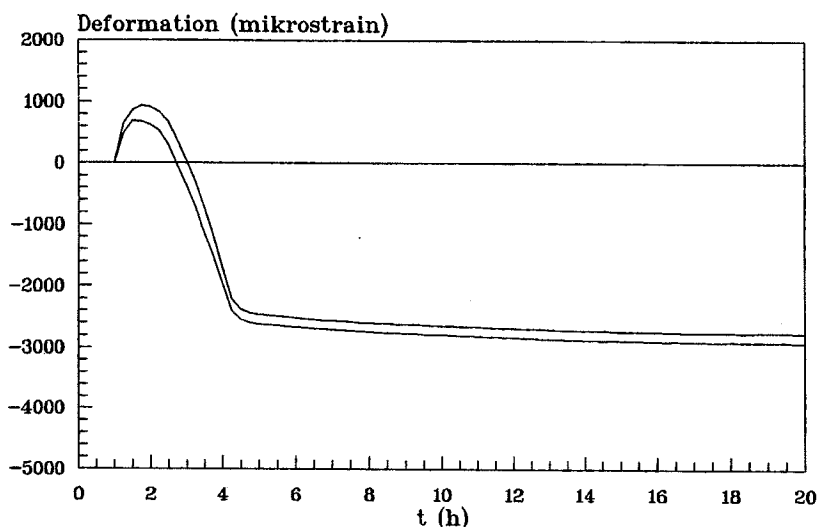
En anden mulighed er, at mikrosilicaen først reagerer med NaOH og KOH, før det reagerer med Ca(OH)_2 . 2% omsat mikrosilica ville da netop korrespondere med alkaliindholdet for den hvide portlandcement. Ved forsøg med rapidcement, der har et ca. 4 gange så stort alkaliindhold, ændres mikrosilica-RF-sænkningen ikke så markant, som det da skulle forventes, jf. Figur 64. Desuden reagerer det først og det sidst omsatte mikrosilica med calciumhydroxid på tilsyneladende samme måde ifølge Figur 67.

Fænomenet er ikke undersøgt nærmere. Ingen af de nævnte tolkninger virker sandsynlige. Fænomenet vil formodentlig kunne klarlægges ved en systematisk undersøgelse af mikrosilicas reaktionsforløb f.eks. med NMR.

5.3.3 AUTOGEN DEFORMATION

5.3.3.1 Repeterbarhed

Måleforløbene, som præsenteres i de følgende afsnit, er dannet ved gennemsnit af 2 samtidige målinger. Figur 70 viser et typisk eksempel på 2 simultant registrerede måleforløb.



Figur 70. 2 samtidigt registrerede måleforløb på pasta ved $v/c=0.25$ med 0% mikrosilica. Ved første måling, 1 time efter vandtilsætning, sættes $\epsilon=0$. Det fremgår, at måleforløbet før afbinding ved $t \approx 4.5$ h er behæftet med større usikkerhed end det efterfølgende forløb.

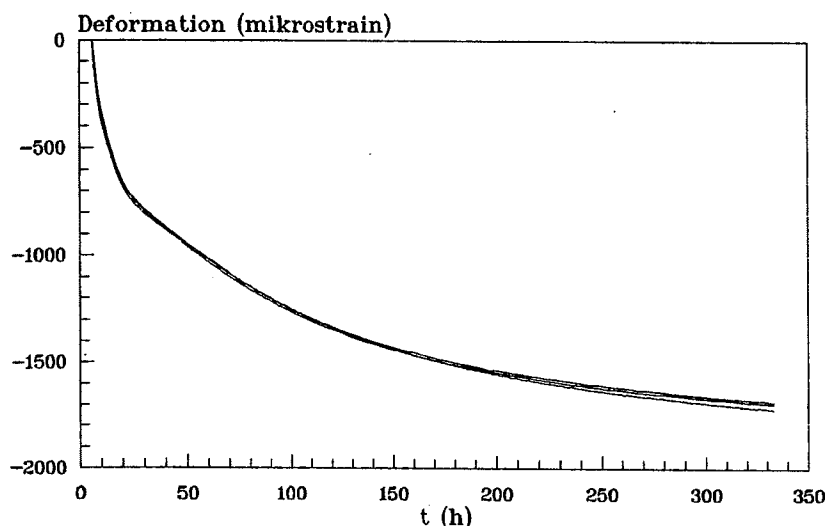
Pastaen afbinder ved $t \approx 4.5$ h. De 2 måleforløb udviser de samme karakteristika men ses at være behæftet med større usikkerhed før end efter afbinding. Typisk er der ved afbinding opstået en forskel på ca. 200 μ strain. Sammenlignet med den hurtigt forløbende deformation på ca. 4000 μ strain udgør det dog kun en beskednen del.

Den forhøjede måleusikkerhed for plastisk pasta skyldes sandsynligvis, at målepunkterne ikke er fast forankret i pastaen. Så længe faststofskelettet ikke er etableret, transformeres pastaens deformationer ved hjælp af formrøret til transducerne. Deformationerne før afbinding forårsages af forholdsvis små kræfter - af størrelsesorden 0.1 MPa, jf. følgende afsnit. Pastaens flydeegenskaber kan derfor muligvis influere på forløbet. En flydende pasta deformerer måske let af disse kræfter, mens en strid pasta ikke gør. Formrøret er desuden lettere deformerbart i længderetningen end i radiarretningen, dette kan forhøje de registrerede længdedeformationer. Disse forhold bevirker, at de registrerede deformationer før afbinding ikke bør overfortolkes.

Måleforløbene for fast pasta er meget repeterbare. De maksimale

afvigelser udgør typisk ca. 20 μ strain. Figur 71 viser deformationer efter afbinding ved 2 forsøg på samme pasta. Pga. uheld under udstøbning er det ene forsøg kun repræsenteret ved 1 prøveemne. Som det ses, er afvigelserne mellem kurverne beskedne.

Tøjningen er sat til 0 ved afbinding. Usikkerheden ved denne 0-punktsfastsættelse vurderes til maksimalt 100 μ strain; af Figur 70 og Figur 73 fremgår det, at overgangen fra plastisk til fast pasta udgør et veldefineret knæk på kurverne.

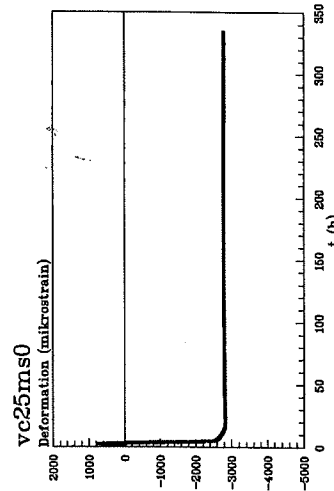
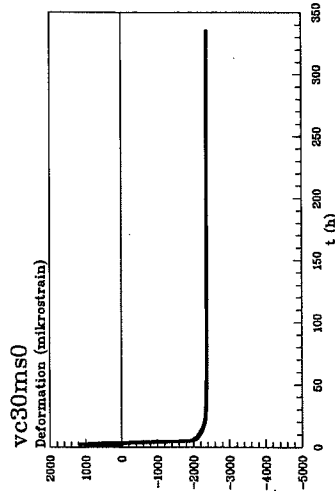
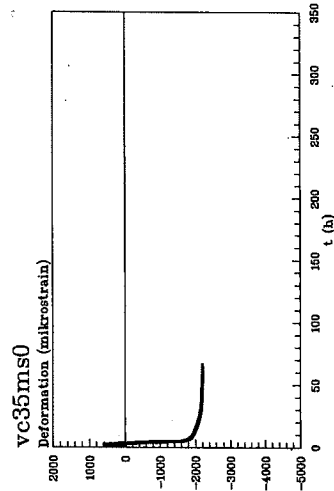
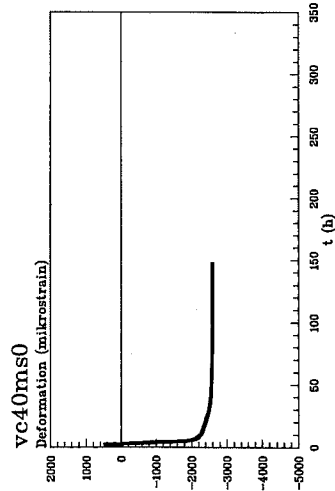


Figur 71. Autogen deformation efter afbinding for pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica. Til illustration af repeterbarhed er der indtegnet måleforløb for 3 prøveemner, hvoraf de 2 er målt simultant.

5.3.3.2 Generelle karakteristika

I Figur 72 er måleforløb af autogen deformation ved varierende v/c og mikrosilicaindhold vist i oversigt. Måleforløbene kan groft opsplittes i følgende karakteristiske delforløb: 1) initialekspansion 2) tidlig kontraktion 3) svind efter afbinding. Bemærk at initialekspansion og tidlig kontraktion forløber før afbinding, dvs. mens pastaen endnu er plastisk. I de følgende afsnit foretages nærmere analyse af disse 3 delforløb.

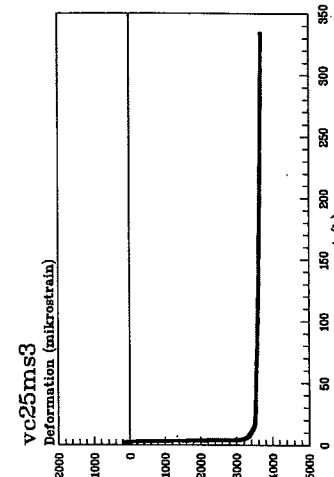
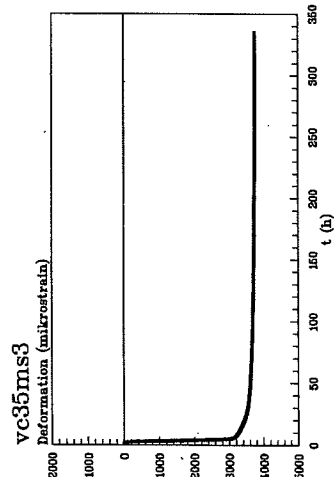
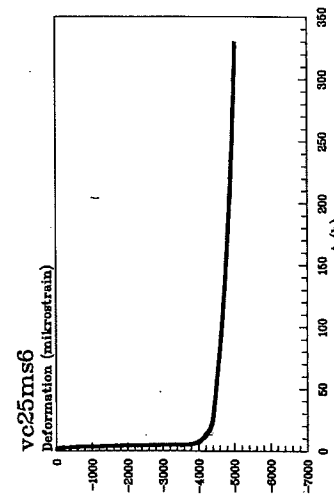
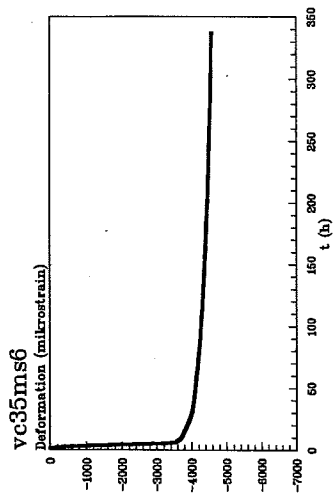
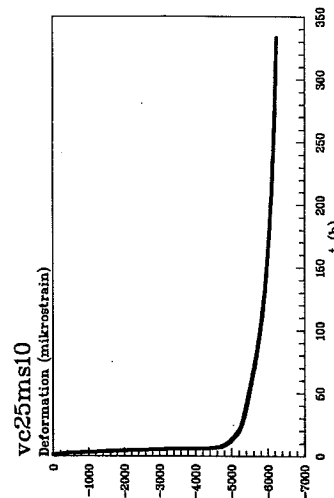
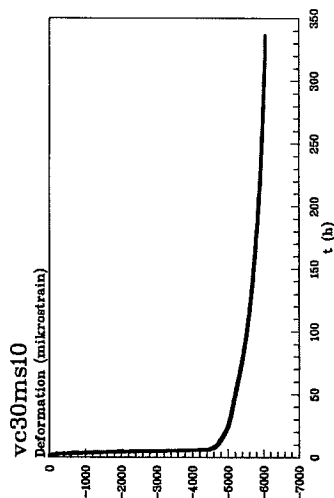
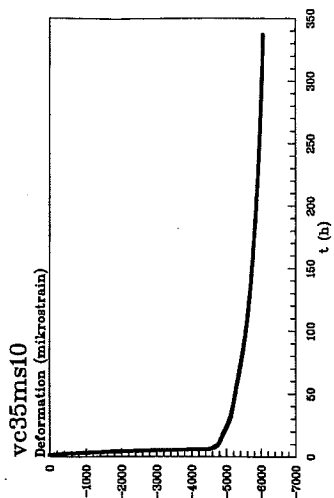
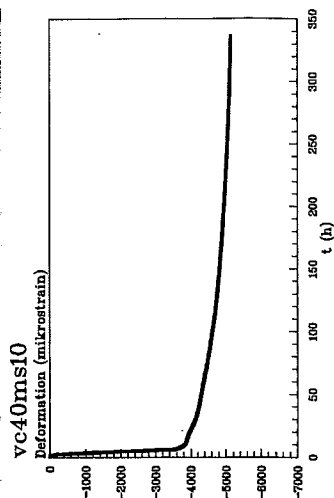
Figur 72. (Figuren er på næste side). Måleforløb af autogen deformation vist i oversigt. Pastaernes v/c og mikrosilicaindhold fremgår af notationerne ved graferne, eks. vc40ms6 angiver $v/c=0.40$ og vægtforholdet mikrosilica/cement = 6%. Graferne er sammenlignelige, idet akserne har samme størrelse: Deformationsaksen er 7000 μ strain lang og tidsaksen forløber fra 0-350 h \approx 2 uger. Bemærk at nogle af deformationsakserne er nulpunktsforskudt pga. initialekspansion i pastaerne. Oversigten viser indflydelse af v/c og mikrosilicaindhold. I hver søjle af grafer er mikrosilicaindholdet fastholdt, og i hver række er v/c fastholdt.



KODE:

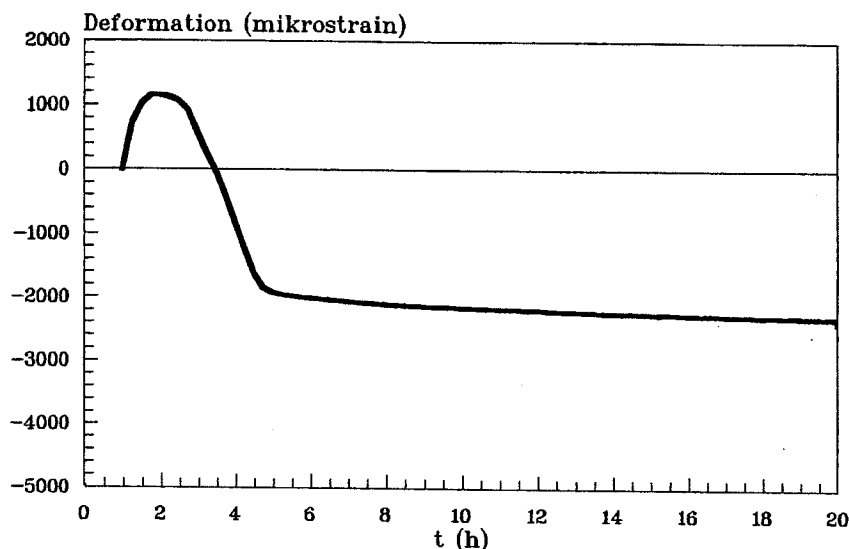
vc40ms6

6% mikrosilica
v/c-forhold 0.40



5.3.3.3 Initialekspansion

Som det fremgår af Figur 72, sker der i nogle af pastaerne en udvidelse umiddelbart efter målestart. Udvidelsen optræder mest markant i pastaer uden mikrosilica. Figur 73 viser et eksempel på deformationsforløb i de første timer.



Figur 73. Deformationsforløb i de første timer for pasta ved $v/c=0.30$ uden mikrosilica. Umiddelbart efter målestart, 1 time efter vandtilsætning, ekspanderer pastaen.

Flere mekanismer kan forårsage en sådan ekspansion, bl.a. temperaturudvidelse, kemisk svelning og luftudskillelse. Disse mekanismer er gennemregnet i det følgende.

Temperaturudvidelse

Pastaerne blandes ved 20°C , og forsøgene foregår ved 30°C . Når prøveemnerne anbringes i termobadet, ca. 50 minutter efter vandtilsætning, vil der derfor ske en temperaturstigning i pastaen. Dette er forbundet med en temperaturudvidelse. Da afbinding først sker efter ca. 5 timer, er der på dette tidspunkt endnu ikke dannet et fast skelet, jf. notatet "Afbindingstid" i rapporten "Bilag".

Pastaens temperaturudvidelse vil derfor være en sum af cementklinkerens og vandets udvidelse. Den lineære temperaturudvidelseskoefficient for cementpasta ved 30°C er beregnet til $60 \mu\text{strain}/^{\circ}\text{C}$, se notatet "Temperaturudvidelse af frisk cementpasta" i rapporten "Bilag".

Ifølge måling udlignes temperaturforskellen mellem pasta og termobad meget hurtigt, jf. afsnit 4.2.1 i rapporten "Dilatometer". Ved målestart er den ca. 1°C . Temperaturudvidelse kan derfor kun gøre rede for en beskedent del af initialekspansionen i Figur 73.

Kemisk svelning

De dominerende reaktioner ved cements hydratisering medfører kemisk svind. Dette er betegnelsen for, at reaktionsprodukterne har et mindre volumen end det reagerede cement og vand. Hvorvidt det omvendte - kemisk svelning - kunne være gældende for nogle af reaktionerne, er ukendt. I notatet "kemisk svelning" i rapporten "Bilag" er volumenforholdene ved udvalgte reaktioner forsøgsvis gennemregnet. De undersøgte reaktioner er alle forbundet med kemisk svind, dvs. denne mekanisme har ikke kunnet påvises.

Luftudskillelse

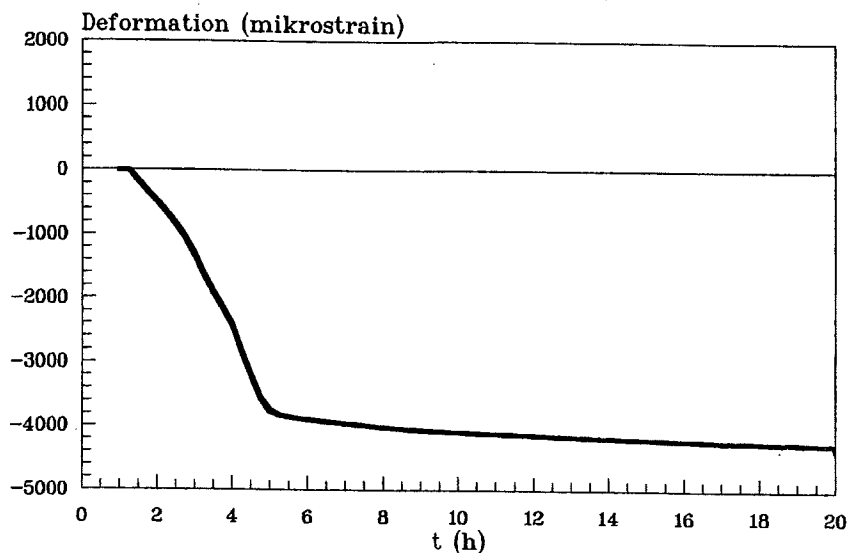
Gassers opløselighed i vand aftager generelt med stigende temperatur. Opvarmes luftmættet vand ved konstant tryk, vil der ske en luftudskillelse og dermed en volumenforøgelse. I modsætning til varmeudvidelse kan denne proces forsinkes betydeligt pga. overmætning af gas i væske. Forløbet afhænger bl.a. af kimdannelsesbetingelser.

Prøveemnernes ekspansion ved denne proces er beregnet til ca. 400 μ strain, se notatet "Luftudskillelse" i rapporten "Bilag". Dette er en nedreværdi, idet der ikke er taget højde for opløste salte, der forøger luftudskillelsen. Ved sammenligning med Figur 73 ses luftudskillelse at kunne redegøre for en betydelig del af initialekspansionen. Bemærk i øvrigt at kurven vist i Figur 73 er det registrerede forløb, der har den største udvidelse. Jævnfør Figur 72 er de øvrige udvidelser målt til 500-800 μ strain. Som tidligere nævnt er målingerne før afbinding behæftet med nogen usikkerhed.

Til afprøvning af hypotesen er gennemført et forsøg med afluftet cementpasta. Det anvendte vand var afluftet før blanding, og cementpastaen blev før udstøbning evakueret i ca. 15 sek. Cementpastaen boblede livligt herunder. Det tidlige deformationsforløb vises i Figur 74.

Som det fremgår af figuren mangler initialekspansionen, som derfor hovedsagelig må tilskrives luftudskillelse.

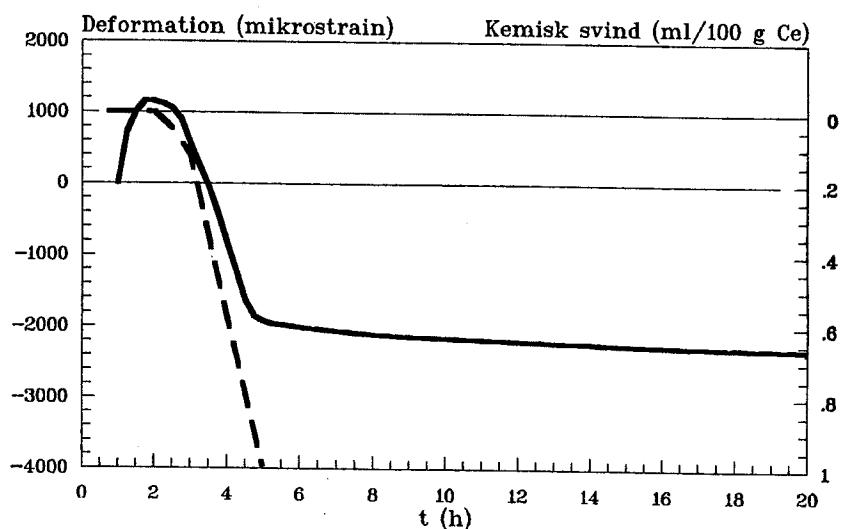
Ekspansionen optræder kun markant i pastaerne uden mikrosilica, jf. Figur 72. Dette skyldes formodentlig acceleration af den efterfølgende tidlige kontraktion i de mikrosilicaholdige pastaer. Ekspansionen overlejres og fremgår derfor ikke af forløbene. Bemærk at stigende mikrosilicatilsætning medfører, at slutværdien for den tidlige kontraktion forhøjes. Som beskrevet i det følgende afsnit hænger den tidlige kontraktion tæt sammen med hydratiseringen. Den finpartikulære mikrosilica fungerer som kimdanner og dermed accelerator for cementens hydratisering /146/.



Figur 74. Deformationsforløb i de første timer for afluftet pasta ved $v/c=0.30$ uden mikrosilica. Initiale ekspansionen, der observeres i Figur 73, mangler og må derfor hovedsagelig tilskrives luftudskillelse.

5.3.3.4 Tidlig kontraktion

Den tidlige kontraktion skyldes sandsynligvis kemisk svind, se Figur 75. Mekanismen er udførligt beskrevet i afsnit 3.3.4.1.



Figur 75. Sammenligning af kemisk svind (---) og autogen deformation (—) i de første timer. Bemærk at akse for kemisk svind (til højre) er forskudt for at lette sammenligning. Enhed på kemisk svind-aksen er tilpasset deformationsaksen, se tekst. Målingen er gennemført på pasta med $v/c=0.30$ uden mikrosilica ved 30°C .

Hvis kemisk svind fuldstændig omsættes til en ydre deformation, vil $\Delta V=1$ ml/100 g cement medføre en lineær deformation på ca.

5000 μ strain, jf. følgende beregning. For sammenligning af kurverne i Figur 75 er akserne afstemt efter dette forhold.

62 cm³ cementpasta ved v/c=0.30 indeholder 100 g cement, jf. notatet "Temperaturudvidelse af frisk cementpasta" i rapporten "Bilag". Et kemisk svind på 1 cm³/100 g cement svarer derfor til en ydre kontraktion på $1 \text{ cm}^3/62 \text{ cm}^3 \approx 16000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ eller $16000/3 \approx 5000 \mu$ strain lineært.

Den tidlige kontraktion afbrydes abrupt ved t \approx 5 h. Dette skyldes cementens afbinding, som indtræder på dette tidspunkt, jf. notatet "Afbindingstid" i rapporten "Bilag". Afbindingen er udtryk for etablering af et faststofskelet. Herefter resulterer det kemisk svind i dannelse af indre, gasfyldte porer og ikke direkte i en ydre kontraktion.

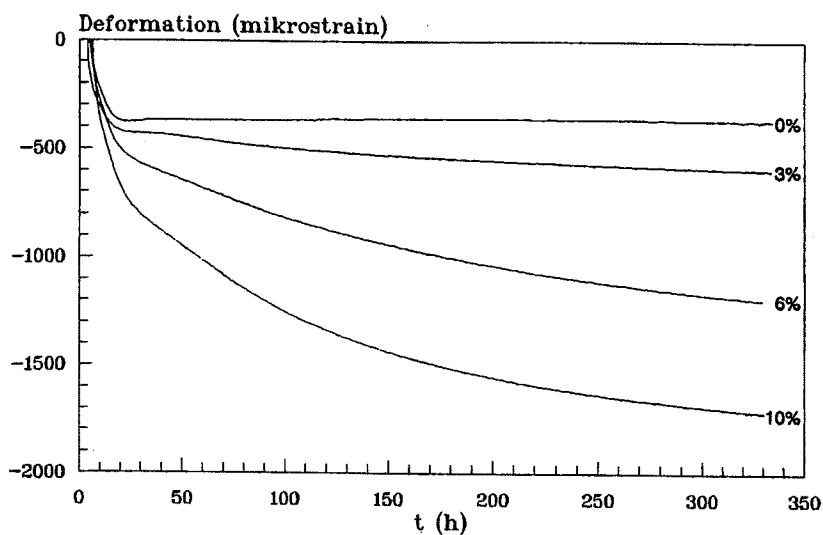
Som nævnt er det forholdsvis små kræfter, der forårsager deformationerne før afbinding. Pastaens flydeegenskaber kan derfor være afgørende for forløbet i denne periode. Dette blev bekræftet ved et forsøg uden superplastificeringsstof. Denne pasta udviser praktisk taget ingen deformation før afbinding. Kurven er vist i rapporten "Bilag".

5.3.3.5 Svind efter afbinding

De følgende grafer viser autogen deformation i fast pasta. Kurverne er afbildet således, at $\epsilon=0$ ved afbinding. Som nævnt i afsnit 5.3.3.1 er dette 0-punkt veldefineret. Systematikken, der opnås ved dette 0-punktsvalg, antyder desuden, at det er et reelt fikspunkt for pastaens deformationsforløb, jf. følgende grafer og RF- ϵ -kurverne i afsnit 6.1.

Mikrosilica

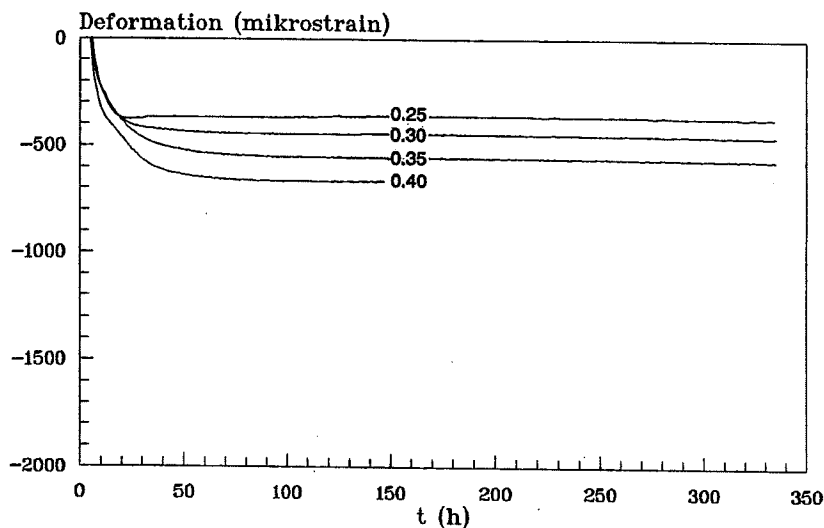
Mikrosilicas indflydelse på autogen deformation af fast pasta ved v/c=0.25 vises i Figur 76. Mikrosilica ses at påvirke deformationsforløbet markant. Svindet øges kraftigt især ved 6 og 10% mikrosilicatilsætning. De samme tendenser er observeret ved de øvrige undersøgte v/c også specielt, at 3% mikrosilica medfører en forholdsvis mindre øgning end 6 og 10%.



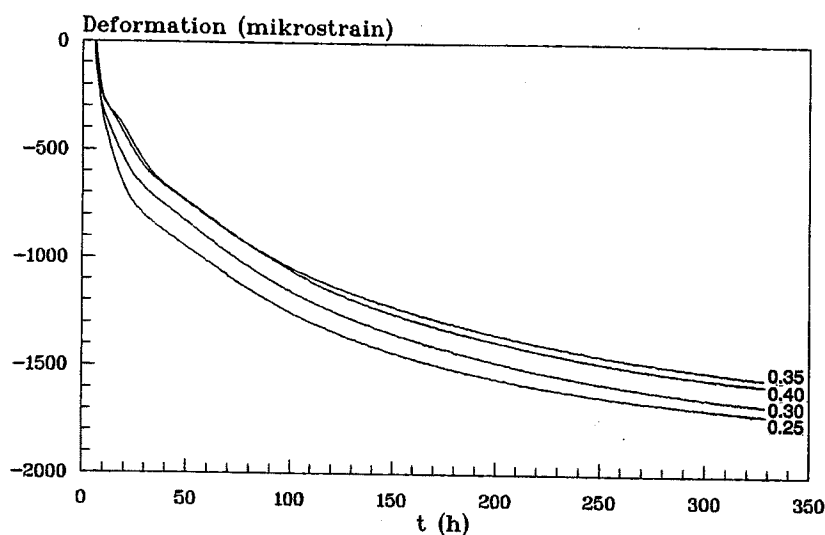
Figur 76. Auto-gen deformation efter afbinding for pasta ved $v/c=0.25$ og varierende mikro-silicaindhold. Pastaernes mikro-silicaindhold er anført ved kurverne.

Vand-cementtal

Figur 77 og Figur 78 viser indflydelse af v/c på autogen deformation efter afbinding. Det fremgår, at v/c kun medfører beskedne ændringer. Forskellene optræder hovedsagelig i de første timer efter afbinding. Efter 1-2 døgn er forløbene tilnærmelsesvis ens. Bemærk at pastaerne uden mikrosilica ikke deformeres målbart bortset fra indsvinget, der varer 1-2 døgn, jf. Figur 77.



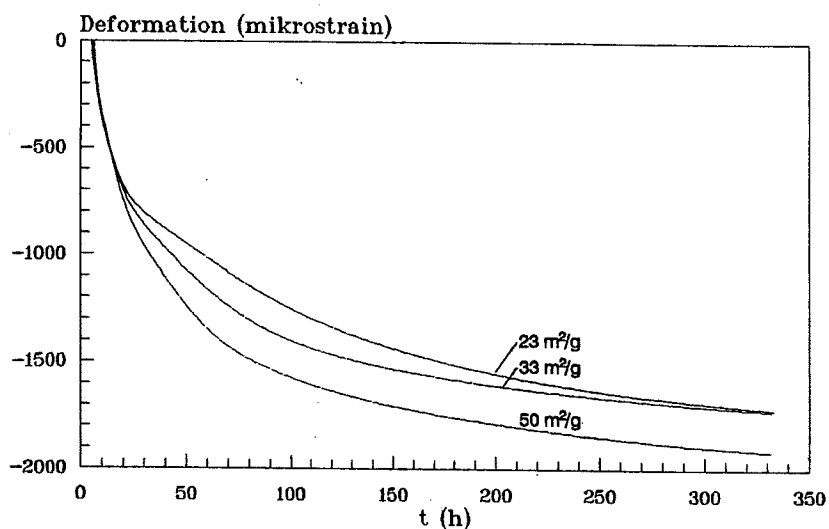
Figur 77. Auto-gen deformation efter afbinding i pasta med 0% mikrosilica og v/c fra 0.25 til 0.40. Pastaernes v/c -forhold er anført på kurverne.



Figur 78. Auto-gen deformation efter afbinding i pasta med 10% mikrosilica og v/c fra 0.25 til 0.40. Pastaernes v/c-forhold er anført ved kurverne.

Specifik overflade

Figur 79 viser, hvordan mikrosilicas specifikke overflade influerer på autogen deformation efter afbinding. Kurverne udviser overordnet de samme tendenser som ved autogen RF-ændring, Figur 61: en forøget specifik overflade medfører et hurtigere forløbende svind. Det fremgår ikke, hvorvidt slutniveauet påvirkes af mikrosilicas specifikke overflade. En væsentlig del af forskellen ved $t=2$ uger kan skyldes usikkerhed ved fastsættelse af $\epsilon=0$.

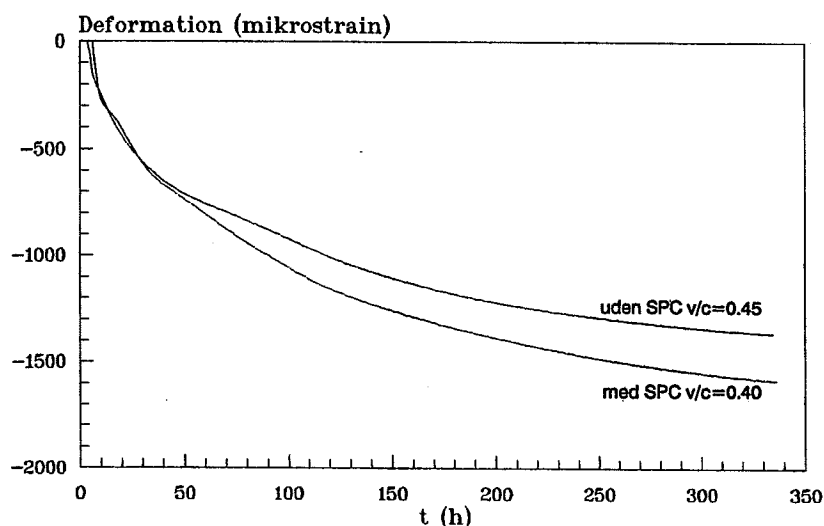


Figur 79. Auto-gen deformation efter afbinding for pasta ved v/c=0.25 og 10% mikrosilica med varierende specifik overflade. Mikrosilicaens specifikke overflade er anført ved kurverne.

Et forsøg med tilsætning af 30% flyveaske er gennemført. Som tidligere nævnt kan flyveaske principielt betragtes som en mikrosilica med et lavt SiO_2 -indhold, ca. 60%, og en meget lav specifik overflade, ca. $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$. For deformation efter afbinding er der praktisk taget ingen forskel ($<50 \text{ } \mu\text{strain}$) på forløbet med og uden flyveaske. Kurven er vist i rapporten "Bilag".

Superplastificeringsstof

Figur 80 viser superplastificeringsstoffets indflydelse på autogen deformation efter afbinding. v/c for de to sammenlignede kurver er ikke helt ens: 0.40 og 0.45, men dette må forventes at være underordnet jf. Figur 78. Som det fremgår, medfører superplastificeringsstoffet en accelerering af forløbet. Dette er i overensstemmelse med autogen RF-ændring, Figur 63.

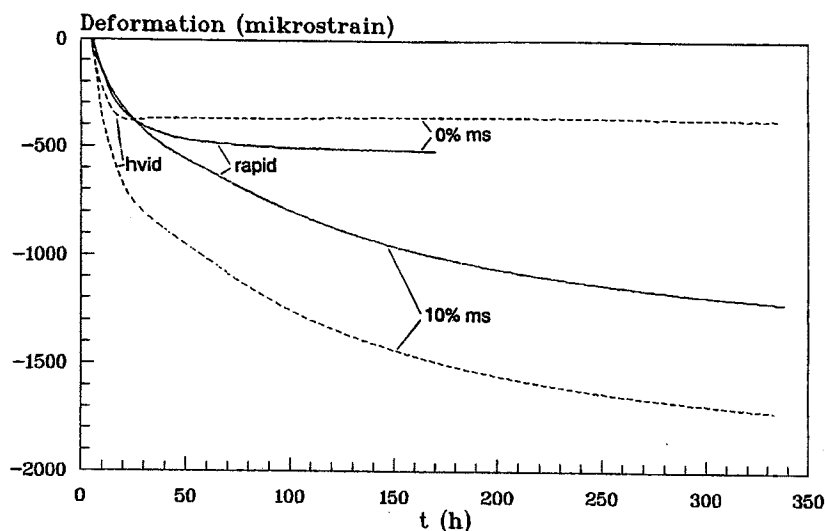


Figur 80. Autogen deformation efter afbinding for pasta med 10% mikrosilica. $v/c=0.45$ uden superplastificeringsstof (øverst) og $v/c=0.40$ med superplastificeringsstof (nederst).

Cementtype

Figur 81 viser autogen deformation efter afbinding for pasta af hvid portlandcement og rapidcement. Dette er de danske cementtyper, der kemisk set afviger mest fra hinanden. Som det ses, har cementtypen nogen indvirkning på forløbet, men mikrosilicas karakteristiske indflydelse er stadig betydelig.

For at undersøge alkaliernes indflydelse er der tilsat alkalier til en pasta af hvid portlandcement, jf. s. 72. Alkalitilsætningen medfører kun en beskeden acceleration og forøgelse af det autogene svind efter afbinding. Dette er ikke overensstemmende med forskydningen i Figur 81. Cementernes forskellige alkaliindhold kan derfor ikke redegøre for forskydningen i Figur 81. Fænomenet er ikke undersøgt nærmere. Kurven er vist i rapporten "Bilag".



Figur 81. Autogen deformation efter afbinding for pasta ved $v/c=0.25$ dels af hvid portlandcement (---), dels rapidcement (—). For hver cementtype vises forløb med 0% mikrosilica (øverst) og 10% (nederst). Kurver for rapidcement ved $v/c=0.40$ er vist i rapporten "Bilag".

Filler

Et forsøg med tilsætning af inert filler er gennemført: 10% siliciumnitrid (Si_3N_4) ved $v/c=0.25$, jf. s. 72. Det autogene deformationsforløb efter afbinding har stor lighed med det, der måles for pasta uden mikrosilica. Fra afbinding forløber kurverne tilnærmelsesvis parallelt med en forskydning på ca. 70 μstrain . Denne forskel kan skyldes ubestemthed ved fastsættelse af $\epsilon=0$. Kurven er vist i rapporten "Bilag".

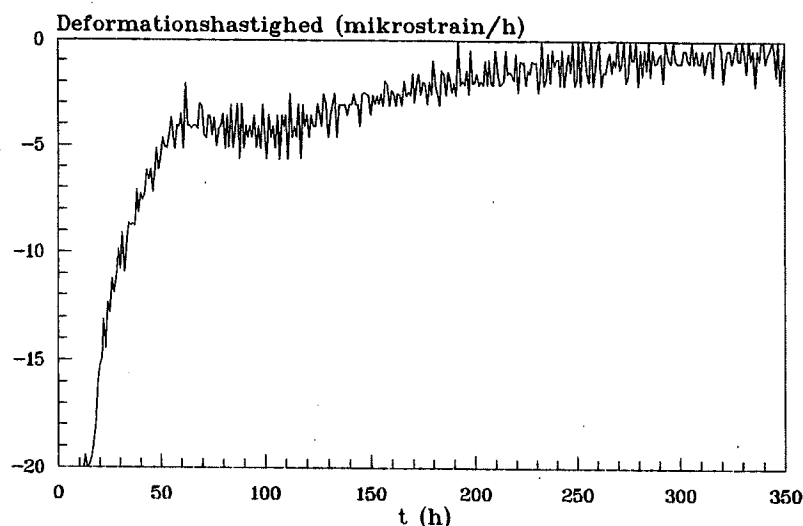
6 DISKUSSION

6.1 Deformation og RF-ændring

Overordnet udviser autogen deformation og autogen RF-ændring de samme tendenser, jf. bl.a. Figur 57 og Figur 72: v/c, superplastificeringsstofftilsætning, cementtype m.m. influerer kun i et beskedent omfang på forløbene, mens tilsætning af mikrosilica har en betydelig indvirken.

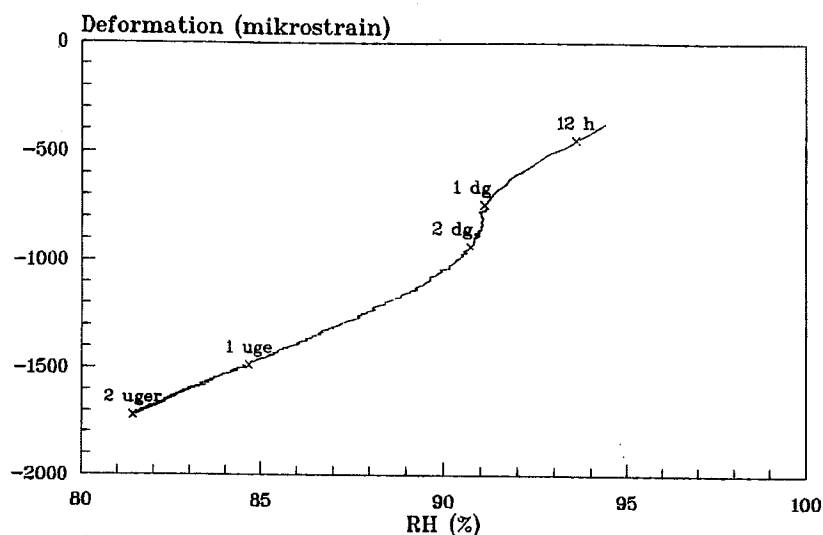
En iøjnefaldende forskel mellem RF- og deformationsforløbene er, at den markante mikrosilica-RF-sænkning, jf. Figur 56, ikke fremtræder tydeligt på deformationskurverne. En medvirkende årsag til dette er formodentlig, at krybning medfører en udflydning af deformationsforløbet; den trykbelastning af faststofskelettet, der opstår pga. RF-sænkningen, omsættes først med tiden til et svind af pastaen. Desuden antyder analyser i det følgende afsnit, at der er en aktiv deformationsmekanisme, som ikke knytter sig til RF-ændringer. Denne deformationsmekanisme overlejrer og slører effekten af den markante igangsætning af mikrosilica-RF-sænkningen.

Numerisk differentiation af deformationsforløbene afslører dog, at svindet accelereres sammenfaldende med igangsætning af mikrosilica-RF-sænkningen. Figur 82 viser et eksempel, hvor accelerationen fremgår tydelig (ca. 60-100 h). Dette skyldes formodentlig, at mikrosilica-RF-sænkningen starter ret sent for denne pasta, jf. Figur 63; for de øvrige blandinger er der i højere grad et sammenfald med den kraftige deceleration. Herved fremtræder accelerationen snarere som et plateau på kurven.



Figur 82. Hastighed af autogen deformation for pasta ved $v/c=0.45$ med 10% mikrosilica uden superplastificeringsstof. Kurven er bestemt ved numerisk differentiation af forløbet i Figur 80.

På basis af den tidslige udvikling af autogen RF-ændring og autogen deformation kan autogen deformation optegnes som funktion af autogen RF-ændring. Et eksempel på dette vises i Figur 83.

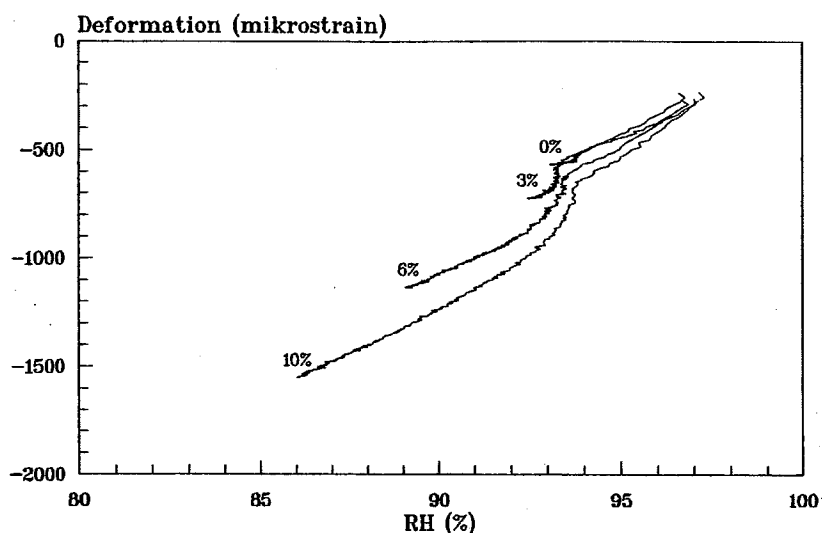


Figur 83. Autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring for pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica. Kurven forløber fra 10 h til 2 uger efter vandtilsætning. Udvalgte tider er markeret i figuren. e er sat til 0 ved afbinding, jf. afsnit 5.3.3.5.

Knækket på kurven, der for den givne pasta sker ved $t \approx 1$ døgn, er karakteristisk for samtlige blandinger, der indeholder mikrosilica. For pastaen i Figur 83 er der supplerende udført målinger med Nuclear Magnetic Resonance, se notatet "NMR-målinger" i rapporten "Bilag". NMR-målingerne viser, at mikrosilicaens omsætning begynder ved knækket, $t \approx 1$ døgn. Tilsyneladende medfører mikrosilicaens reaktion en form for kollaps af pastaen. Som det ses, er svindmekanismen, som igangsættes, ikke knyttet til en RF-ændring.

Restrainers-svind, som er beskrevet i afsnit 3.3.4.6, kan simpelt forklare den observerede kollaps. Ifølge Powers hypotese for karbonatiseringssvind svinder cementpasta, når pastaens calciumhydroxid opløses [153], se Figur 34. Da calciumhydroxid forbruges ved mikrosilicaens puzzolane reaktion, kan dette formentlig også medføre et svind, jf. Figur 67. Mikrosilica-partiklerne må også antages at kunne virke som restrainers.

Figur 84 viser autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring ved varierende mikrosilicaindhold. Kurveforløbene underbygger ovenstående hypotese. En forøget mikrosilicatilsætning medfører en kraftigere kollaps af pastaen. Bemærk specielt at der ikke sker nogen kollaps ved 0% mikrosilica, hvor der naturligvis ikke sker et calciumhydroxidforbrug.



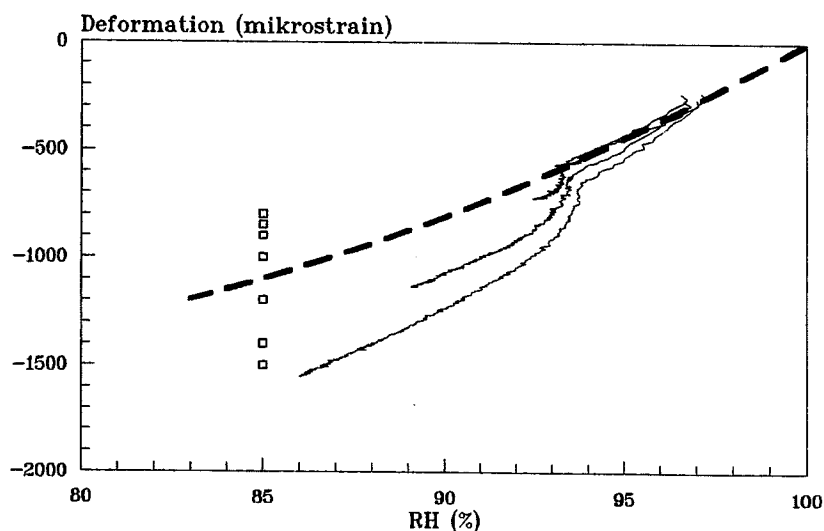
Figur 84. Autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring for pasta ved $v/c=0.35$ med varierende mikrosilicatilsætning som anført i figuren. Kurverne forløber fra 10 h til 2 uger efter vandtilsætning. e er sat til 0 ved afbinding, jf. afsnit 5.3.3.5.

Størrelsen af den observerede kollaps stemmer udmærket overens med karbonatiseringssvind. Ved 10% mikrosilica er kollapsen på ca. 300 μ strain. Fuldstændig karbonatisering - 100% omsætning af calciumhydroxid - giver ifølge /156/ anledning til et svind på ca. 1000 μ strain af mørtel. For en pasta må karbonatiseringssvind forventes at være dobbelt så stort, ca. 2000 μ strain. Denne værdi stemmer størrelsesmæssigt overens med ovennævnte kollaps, hvis der tages hensyn til, at formodentlig kun en mindre del af pastaens calciumhydroxid er omsat. Den omsatte calciumhydroxidmængde kan vurderes ud fra kendskabet til mikrosilicaens reaktionsgrad og calciumhydroxidforbrug - se Figur 67 og notatet "NMR-målinger" i rapporten "Bilag".

I Figur 85 er indlagt det typiske forløb for almindelig udtørringssvind ved vandtab til omgivelserne. Kurven er skitseret ud fra måleresultater angivet af Verbeck & Helmuth /126/ og Roper /28/. Variationen på svindmålingerne fremgår af indplottede data ved 85% RF. Ifølge /126/ og understøttet af /28/ er sammenhængen mellem udtørringssvind og RF tilnærmelsesvis uafhængig af v/c (0.3 - 0.7) og hærdningstid (1 døgn - 1 år). Udtørringssvind som funktion af RF kan derfor sammenlignes med autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring, selv om de viste autogene forløb foregår gennem et tidsrum ($\frac{1}{2}$ døgn - 2 uger).

Bortset fra kollapsen for de mikrosilicaholdige pastaer er (RF, udtørringssvind)-kurven og de autogene forløb tilnærmelsesvis ens. I afsnit 3.1 er det sandsynliggjort, at selvudtørring og selvudtørringssvind er identisk med almindelig udtørringssvind, blot forårsages det af kemisk svind og ikke af vandtab til omgivelserne. Det synes derfor naturligt at beskrive de viste autogene forløb med 2 mekanismer: dels selvud-

tørring/selvudtørringssvind og dels en kollaps pga. opløsning af restrainers. Selvudtørring/selvudtørringssvind forløber principielt som vist med den stiplede linie i Figur 85 og overlappes af en kollaps pga. opløsning af restrainers.



Figur 85. Sammenligning af almindeligt udtørringssvind som funktion af RF (---) og autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring (—). Sidstnævnte kurver er beskrevet nærmere i Figur 84.

Kelvins ligning og selvudtørring/selvudtørringssvind er sammenlignet overslagsmæssig i notatet "Deformation og væskespænding" i rapporten "Bilag". Det konkluderes i notatet, at Kelvins ligning tilsyneladende kan redegøre for sammenhængen mellem selvudtørring og selvudtørringssvind. Kelvins ligning er af flere forskere benyttet til at beskrive almindelig udtøringsvind ved høje RF (f.eks. >50%), se bl.a. /104/.

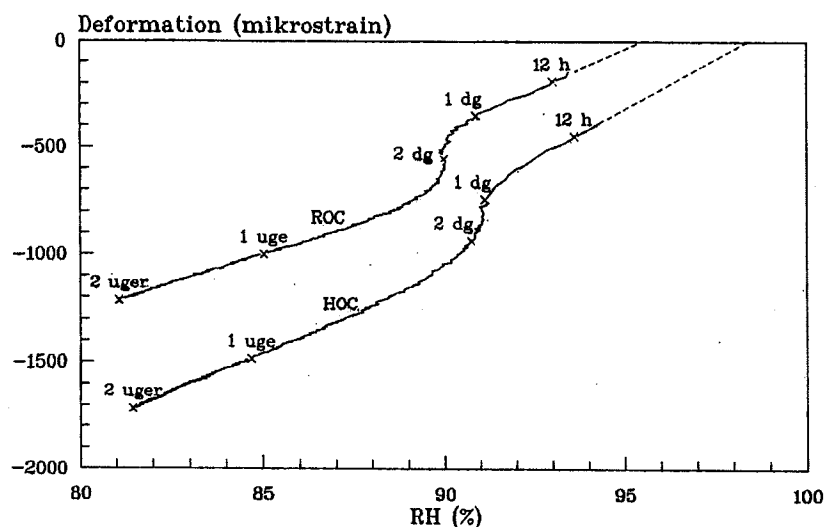
Også specielt den første del af kurverne før knækket, kan udmærket beskrives som selvudtørring og selvudtørringssvind forårsaget af meniskdannelse (bl.a. 10 h → 1 døgn i Figur 83). Denne kurvedel korresponderer med RF-indsvinget, som ses f.eks. i Figur 59. En betydelig del af den RF-sænkning, der observeres i Figur 59, må derfor antages at skyldes selvudtørring og ikke f.eks. salte.

Figur 86 viser autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring for to forskellige cementtyper. Kurverne er i høj grad ens på nær en markant forskydning. I figuren er kurverne tilbageprojekteret til $\epsilon=0$ svarende til afbinding. Afbinding er karakteristisk derved, at der etableres et faststofskelet, som tillader en meniskdannelse; før afbindingen kollapse pastaen selv ved væskespændinger på 1 atm, se bl.a. afsnit 5.3.3.4.

Ifølge Kelvins ligning forårsager meniskspændinger på 1 atm en RF-sænkning på ca. 0.1% RF. Det vil sige, ved afbinding er der praktisk taget ingen RF-sænkning som følge af meniskdannelse. Afskæringen af $\epsilon=0$ -aksen i Figur 86 skyldes derfor formodentlig opløste salte i porevæske. Ved afbinding observeres der en betydelig større RF-sænkning for rapidcement. Dette harmonerer fint med, at rapidcement totalt har et ca. 4 gange så stort

alkaliindhold som hvid portlandcement, jf. bilag II og III i rapporten "Forforsøg".

RF-sænkningen som følge af salte er beregnet med Raoults lov. Den beregnede værdi stemmer størrelsesmæssigt overens med den eksperimentelt observerede i Figur 86, se notatet "RF-sænkning fra salte" i rapporten "Bilag".

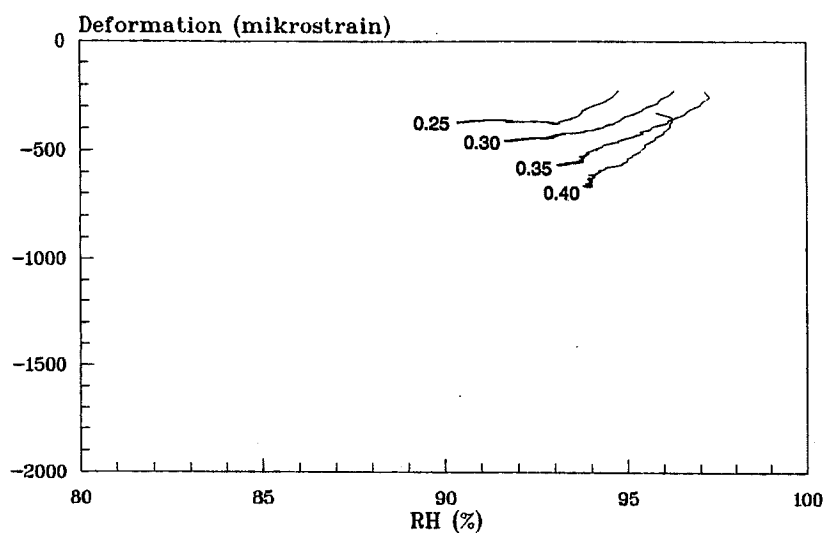


Figur 86. Autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring for pasta ved $v/c=0.25$ med 10% mikrosilica. Cementen er dels hvid portlandcement (HOC), dels rapidcement (ROC). Udvalgte tider er markeret i figuren. Kurverne er tilbageekstrapoleret til afbinding, $\epsilon=0$, vist stiplede.

I Figur 87 er autogen deformation optegnet som funktion af autogen RF-ændring ved forskellige v/c . Ved høje v/c forløber kurverne foreneligt med selvudtørring og selvudtørringssvind, jf. ovenstående. Ved lavere v/c opstår der en markant afvigelse fra dette: RF-sænkningen forstærkes, uden at svindet øges i samme udstrækning.

Det observerede fænomen kan skyldes opløste salte i porevæsken. RF-sænkningen pga. salte vil øges ved koncentreret af salte i porevæsken f.eks. pga. cementens vandforbrug. RF-sænkning som følge af salte er ikke direkte knyttet til en væskespændingsændring og dermed en deformation.

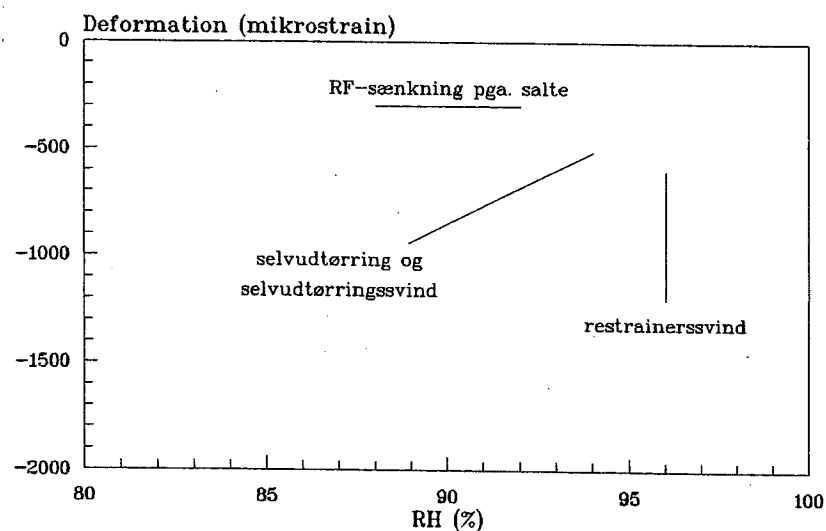
RF-sænkningen pga. salte forstærkes, hvis en del af porevæsken er utilgængelig for opløsning af salte, f.eks. gelvandet. Dermed øges saltkoncentrationen i den resterende del af porevæsken, kapillarevandet. Denne mekanisme er ikke undersøgt nærmere - mekanismen vil muligvis samtidig medføre en deformation af pastaen, se afsnit 3.3.4.4.



Figur 87. Autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring for pasta uden mikrosilica. Pastaernes v/c-forhold er anført ved kurverne. Kurverne forløber fra 10 h til 2 uger efter vandtilsætning, dog kun til 1 uge for v/c=0.40, idet kurvens udvikling er ophørt på dette tidspunkt. $\epsilon=0$ ved afbinding.

De 3 mekanismer, der er beskrevet i det foregående vises skematisk i Figur 88:

- Restrainerssvind, hvor pastaen deformeres, uden at RF ændres
- RF-ændring pga. salte der ikke direkte er knyttet til en deformation af pastaen
- selvudtørring og selvudtørringssvind der opstår som følge af kemisk svind ved hydratiseringsreaktionerne i pastaen. Dette medfører via meniskdannelse både svind og RF-sænkning.



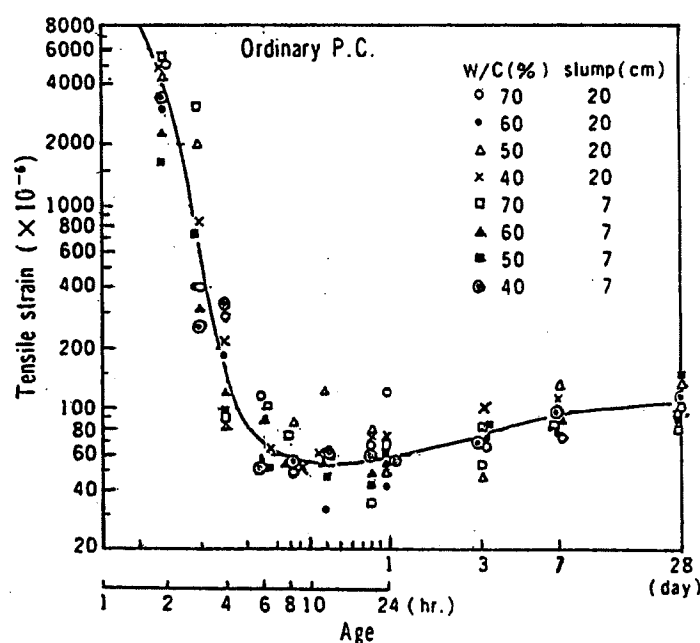
Figur 88. Mekanismer, som kurverne i Figur 83 - Figur 87 beskrives med: RF-sænkning uden deformation pga. salte, svind uden RF-ændring pga. opløsning af restrainers samt selvudtørring og selvudtørringssvind, der både er knyttet til RF-sænkning og svind.

6.2 Revnedannelse

Autogen deformation forårsages af hydratiseringsreaktionerne og kan derfor ikke begrænses under hærdningen. Autogen deformation kan kun påvirkes gennem valg af blanderecept. Dette er i modsætning til andre hærdneteknologiske problemer, der normalt kan begrænses med passende forholdsregler efter udstøbning. For eksempel kan termorevner pga. hærdevarme undgås ved at reducere temperaturforskellene i betonen, og dannelse af revner pga. plastisk svind kan hindres ved at tildække den nyudstøbte beton.

I praksis hærdner en beton ofte under autogene betingelser. I de første timer efter udstøbning hindres fugttab til omgivelserne af tætte støbeforme, og moderne betoner ved lavt v/c er normalt så tætte, at fugtudveksling med omgivelserne forløber meget langsomt. Hvis betonen ikke er under autogene forhold, overlejljes den autogene deformation af deformationer fra ikke-autogene mekanismer. Dette kan reducere eller øge betonens totale deformation. I de første timer efter udstøbning kan autogen svind således være en fordel, idet det kan kompensere for temperaturudvidelsen fra hærdevarme /99/.

Det må forventes, at betons autogene deformation kan give anledning til revnedannelser. Beton revner, hvis det autogene svind overstiger betons trækbrudtøjning, og svindet forhindres. Betons trækbrudtøjning ændres meget under hærdningen, se Figur 89. Før afbinding er korttidstrækbrudtøjningen mange tusind μstrain - betonen deformeres plastisk. Af denne årsag anføres hyppigt, at deformationer før afbinding er ufarlige /130/. Ved afbinding reduceres betons korttidstrækbrudtøjning markant til typisk 50-150 μstrain . Under hærdningen vokser brudtøjningen derefter langsomt.

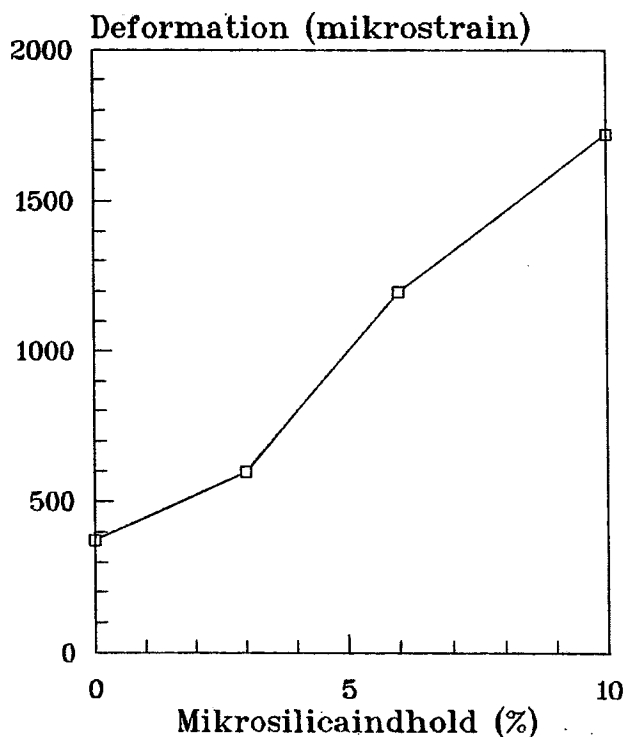


Figur 89. Korttidstrækbrudtøjning (μstrain) som funktion af hærdningstid for beton. Typisk trækbrudtøjning efter afbinding er ca. 100 μstrain . Fra /106/.

De angivne trækbrudtøjninger i Figur 89 er korttidsværdier. Under længerevarende belastninger øges trækbrudtøjningen pga. krybning.

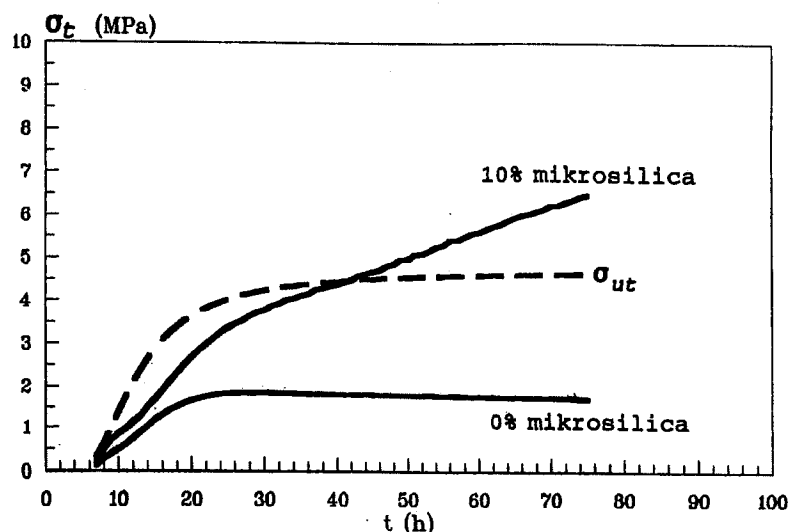
Formgeometrien er formodentlig af stor betydning mht. revnedannelse. For eksempel kan betonens deformation hindres af en krum støbeform, mens f.eks. regulære betonfliser formentlig i højere grad kan deformere frit under hærdningen.

Mikrosilicaindholdet er den dominerende parameter for cementpastas autogene deformation, se bl.a. Figur 72. I Figur 90 er autogen deformation fra afbinding til 2 uger optegnet som funktion af mikrosilicaindholdet. Tilsætning af f.eks. 10% mikrosilica ses at medføre en markant forøgelse af det autogene svind i dette tidsrum - fra ca. 400 til ca. 1700 μ strain. Ifølge afsnit 6.1 skyldes forøgelsen, at mikrosilicaen dels øger selvudtørringssvindet, dels medfører et svind pga. opløsning af restrainers.



Figur 90. Autogen svind fra afbinding til 2 uger som funktion af mikrosilicaindhold ved $v/c=0.25$. De indplottede punkter er slutværdier fra Figur 76.

Hvorvidt denne forøgelse af det autogene svind fører til en revnedannelse når svindet hindres, kan vejledende beregnes med kendskab til krybning, elasticitetsmodul og trækbrudtøjning som funktion af tiden. For de aktuelle pastaer kendes disse funktioner ikke. /70/ angiver de nævnte funktioner for en pasta, der tilnærmelsesvis er identisk med pastaer, der er anvendt under projektet. En beregning af trækspændingsopbygning i fastholdt cementpasta med og uden mikrosilica er gennemført i notatet "Revneberegning" i rapporten "Bilag". Resultatet er gengivet i Figur 91.



Figur 91. Opbygning af trækspændinger i cementpasta ved hindret autogen deformation ved $v/c=0.30$ med 10% mikrosilica (øverst) og 0% mikrosilica (nederst). Kurverne er beregnet med hensyn tagen til krybning i den belastede cementpasta. Trækbrudspændingen er indlagt stiplet. Regningsmæssigt overskrides trækbrudspændingen for den mikrosilicaholdige pasta omkring 40 h. Dette vil føre til en revnedannelse. Spændingerne i pastaen uden mikrosilica er væsentlig lavere end brudspændingen. Beregningsproceduren er vist i notatet "Revneberegning" i rapporten "Bilag".

Regningsmæssigt er det således påvist, at tilsætning af mikrosilica kan medføre en så kraftig autogen deformation, at pastaen revner. Dette harmonerer med en række observationer i praksis, der antyder en sammenhæng mellem tilsætning af mikrosilica og revnedannelse /162/. Nogle referencer anfører, at revnedannelserne formodentlig skyldes selvudtørring / autogen deformation, se f.eks. /152/ og /52/.

Revnedannelserne er forsøgt eftervist eksperimentelt ved at fastholde pastaerne under hårdning, se notatet "Revneforsøg" i rapporten "Bilag". Flere af pastaerne udviklede revner, men forsøgene mislykkedes, fordi revnerne formodentlig til dels blev forårsaget af en betydelig temperaturstigning i pastaerne under hårdningen.

Ovnenævnte beregning vedrører revnedannelse i pastaen, dvs. f.eks. mikrorevner omkring tilslag i beton. Hvorvidt der vil opstå makrorevner i betonen kan vejledende beregnes på tilsvarende vis med kendskab til betonens mekaniske data. Som nævnt i notatet "Revneberegning" i rapporten "Bilag" vil i det mindste en betydelig del af mikrosilicabetons brudkapacitet være opbrugt af autogen svind. Dette kan være kritisk, såfremt der samtidig sker en termobelastning fra hærdevarme. De maksimale temperaturdifferenser, der er anført i bl.a. "Basisbetonbeskrivelsen for bygningskonstruktioner" /158/ og den danske betonnorm "DS 411" /154/, er empirisk baseret på traditionelle

betoner uden mikrosilica. I betoner med et forøget autogent svind må det være logisk at indsnævre disse temperaturdifferenser. Basisbetonbeskrivelsen og DS 411 tager ikke højde for autogen deformation.

I Basisbetonbeskrivelsen anføres: "*Under hærdeningen skal betonen beskyttes mod udtørring, således at der ikke fremkommer revnedannelser som følge af plastisk svind, ...*" og "*Under betonens hærdening må forskellen mellem tværsnittets maksimale temperatur og tværsnittets overfladetemperatur ikke overstige 20°C.*", "... krav til temperaturen kan fraviges, hvis der kan fremlægges beregningsmæssig dokumentation for, at der ikke som følge af temperaturdeformationer kommer revner, der nedsætter bygningens holdbarhed." Revnedannelser pga. autogen deformation er ikke omfattet af disse formuleringer. Kravene til udtøringsbeskyttelse influerer desuden ikke på autogen deformation. Den manglende hensyntagen til autogen deformation står i kontrast til ovenstående.

Mikrorevnerne, der hyppigt konstateres i mikrosilicaholdige betoner, behøver ikke udelukkende at være en ulempe. I noget keramik induceres bevidst mikrorevner, fordi disse revner modvirker skørhed. Mikrorevner udgør dog et potentielt holdbarhedsproblem. Betons holdbarhed er nært knyttet til tæthed, fordi nedbrydningsprocesserne normalt afhænger af stoftransport: vand, oxygen, kuldioxyd, chlorider, alkalier, sulfater m.m. /143/. Stoftransport kan ske betydeligt hurtigere gennem en revne end gennem det urevnede materiale. Ifølge /8/ fører mikrorevnedannelse i cementpasta til en drastisk øgning i permeabilitet. Hvis tilsætning af mikrosilica medfører dannelse af mikrorevner, må det derfor umiddelbart forventes at nedsætte betonens holdbarhed.

7 KONKLUSION

Gennem eksperimentel og teoretisk behandling belyser det udførte projekt autogen deformation og autogen RF-ændring i hærtnende cementpasta. Arbejdets væsentligste elementer udgør:

TERMINOLOGI

Begrebsforvirringen, der er inden for området, er søgt afsluttet ved at foreslå en konsistent terminologi (afsnit 2).

TEORI

En række fysiske og kemiske mekanismer, der forårsager autogen deformation og autogen RF-ændring, er beskrevet. Mekanismerne er i videst mulig omfang behandlet analytisk: blandt andet er Kelvins ligning og Raoults lov koblet termodynamisk (afsnit 3.2.2), og den maksimale RF-sænkning ved cementshydratisering er beregnet termodynamisk (afsnit 3.2.3). Den ydre kontraktion før afbinding, der opstår pga. kemisk svind, er beskrevet (afsnit 3.3.4.1). Selvudtørring er beskrevet med Powers model ved brug af sorptionsisotermer (afsnit 3.2.1).

LITTERATUR

Inden for hovedemnerne er der gennemført en litteratursøgning. Søgningen er foretaget både manuelt og i elektroniske databaser (afsnit 4).

FORSØGSUDSTYR

Under projektet er der udviklet et specielt forsøgsudstyr til måling af autogen deformation i cementpasta. Med dette forsøgsudstyr kan måling af autogen deformation påbegyndes, mens pastaen endnu er plastisk (afsnit 5.1.1). Autogen RF-ændring er registreret med et fugtmåleudstyr af typen Rotronic Hygroskop DT. Fugtmåleudstyret har gennemgået en omfattende afprøvning og kalibrering.

FORSØGSRESULTATER

De primære målinger udgøres af autogen deformation og autogen RF-ændring for cementpasta. Ved forsøgene undersøges især indflydelsen af v/c og mikrosilicatilsætning (afsnit 5.3).

Forsøgsresultaterne viser, at mikrosilicaindholdet er den væsentligste parameter for autogen deformation og autogen RF-ændring; mikrosilicatilsætning medfører en betydelig øgning af autogen deformation og autogen RF-ændring. En analyse af måleresultaterne indicerer, at dette forårsages af mikrosilicaens puzzolane reaktion (afsnit 5.3.2).

Ved afbildning af autogen deformation som funktion af autogen RF-ændring antydes det, at autogen deformation efter afbinding skyldes selvudtørringssvind og svind ved opløsning af restrainers. Svind ved opløsning af restrainers opstår ved mikrosilicaens reaktion med calciumhydroxid og er analog med karbonatiseringssvind. Afbildningen antyder endvidere, at autogen RF-ændring skyldes selvudtørring og RF-sækning fra salte. Beregninger viser, at sammenhængen mellem selvudtørring og selvudtørringssvind tilsyneladende kan beskrives med Kelvins ligning (afsnit 6.1).

PRAKTISKE KONSEKVENSER

Det autogene svind i en hårdnende cementpasta øges betragteligt ved tilsætning af mikrosilica. For en bestemt cementpasta er der således registreret en 5-dobling af det autogene svind efter afbinding ved tilsætning af 10% mikrosilica. Beregninger viser, at pastaen med 10% mikrosilica vil revne, hvis dette svind hindres (afsnit 6.2). I en beton hindres pastaens svind af tilslaget, og betons deformationer kan hindres af tilstødende konstruktionsdele. Temperaturdeformationer pga. hærdevarme kan også medføre revnedannelser i beton. Den samtidige påvirkning af autogen deformation og temperaturdeformation kan medføre en ekstra kraftig belastning af betonen.

Ovennævnte resultater harmonerer med en række observationer i praksis, der antyder en sammenhæng mellem tilsætning af mikrosilica og revnedannelse. Revnedannelser i beton kan udgøre et problem både i mekanisk, holdbarhedsmæssig og æstetisk henseende.

De officielle danske retningslinier for betonarbejder, betonnormen (DS 411) og basisbetonbeskrivelsen for bygningskonstruktioner tager ikke højde for autogen deformation. Dette er en væsentlig mangel sammenlignet med f.eks. de restriktioner, der anføres for temperaturstyring under hårdningen.

7.1 Videre forskning

I forlængelse af dette projekt er en række undersøgelser interessante at gennemføre:

- *Salte og RF.* Måling af RF-sænkning som følge af salte og måling af saltkoncentrationer i porevæsken f.eks. med Nuclear Magnetic Resonance på ikke udtørrede prøver; Kan salte ikke opløses i adsorberet vand? - er saltkoncentrationer bestemt ved porevandsudpresning korrekte? - skyldes den fortsatte RF-sænkning ved lavt v/c uden mikrosilica, at der sker en koncentreret af salte?
- *Reaktionsforløb for klinkerminerale* ved forskellige RF, f.eks. undersøgt via gasfasehydratisering på rene klinkerminerale; Er C_2S årsag til ophør af RF-sænkningen ved ca. 75% RF? - hvordan påvirker cementens klinkermineralsammensætning RF-sænkningen?
- *Modifikation af mikrosilica;* Kan produktet modificeres på en sådan måde, at udvalgte positive egenskaber bibeholdes, uden at det medfører et væsentlig forøget autogent svind?
- *Holdbarhed, mekaniske egenskaber og revner,* herunder specielt mikrorevner; Reducerer mikrorevner holdbarheden af højstyrkebeton? - hvilken betydning har de for de mekaniske egenskaber?
- *Måling af autogen deformation for beton* sammenholdt med autogen deformation for pasta; Kan målinger af autogen deformation af pasta overføres til beton?
- *Sammenhæng mellem autogen deformation og revnedannelse,* herunder måling af krybning, trækbrudspænding og elasticitetsmodul; Kan teoretisk beregnede revnedannelser på basis af ovennævnte målte størrelser eftervises eksperimentelt?

RESUMÉ

INDLEDNING

Gennem de senere år er der sket en betydelig ændring af de betontyper, som anvendes. Generelt har der været en tendens til at sænke v/c-tallet og samtidig tilsætte en række forskellige stoffer, bl.a. mikrosilica og superplastificeringsstoffer. Moderne betoner har forbedrede egenskaber, f.eks. højere styrker, men på visse punkter har der vist sig anseelige vanskeligheder. Betonerne har tilsyneladende en øget tendens til at revne under hærningen. Disse revner kan udgøre et potentielt holdbarhedsproblem. En løsning af dette problem er afgørende for udviklingen på området.

Dette projekt omhandler hovedsagelig 2 fænomener i den hærnende beton: autogen deformation og autogen RF-ændring. Begge fænomener blev registreret og diskuteret i 1940'erne af cementforskningens foregangsmand, T.C.Powers, men har siden da ikke fået nævneværdig opmærksomhed. Dette skyldes bl.a., at autogen deformation og autogen RF-ændring ikke giver anledning til problemer i en traditionel beton.

Måleresultaterne, som præsenteres i denne rapport, viser, at disse fænomener kan være en medvirkende årsag til de observerede revnedannelser.

TERMINOLOGI

I rapporten benyttes følgende terminologi:

Autogen deformation: Selvskabt deformation af faststoffets ydre geometri uden stofudveksling med omgivelserne ved konstant temperatur.

Autogen RF-ændring: Selvskabt RF-ændring uden stofudveksling med omgivelserne ved konstant temperatur.

Selvudtørring: Sænkning af den relative luftfugtighed i hærnende cementpasta pga. kemisk svind ved cementens hydratisering.

Selvudtørringssvind: Svind der er forbundet med RF-sænkningen fra selvudtørring.

Kemisk svind: Indre poredannelse i cementpasta som følge af volumenkontraktionen ved cementens hydratisering.

TEORI

Autogen deformation og autogen RF-ændring behandles i litteraturen næsten udelukkende fænomenologisk. En fysisk, kemisk

eller termodynamisk beskrivelse af de bagvedliggende mekanismer er særdeles sparsomt repræsenteret.

Væsentlige teoretiske bidrag er især givet af Buil /26/ og Powers /99/. På baggrund af en række forsøg konstaterer Buil, at kemisk svind forårsager selvudtørring og selvudtørringssvind, nøjagtig som vandtab til omgivelserne forårsager udtørring og udtørringssvind. Powers beskriver selvudtørring som et resultat af cementens reaktion med gelvandet. Powers simplificerede model muliggør simple beregninger af selvudtørring.

Under dette projekt er der gennemført yderligere teoretisk arbejde. Det er vist, at autogen RF-ændring som følge af opløste salte kan beskrives med Raoults lov. Desuden er Raoults lov og Kelvins ligning koblet termodynamisk. Udlædningen viser, at den resulterende RF pga. samtidig meniskdannelse og opløste salte er et simpelt multiplum af RF fra salte alene og RF fra menisker alene.

Publicerede data i litteraturen antyder, at cementens hydratiseringsforløb påvirkes markant af RF i den hærtnende pasta. Sænkning af RF under ca. 70% medfører et markant fald i hydratiseringshastigheden. Ydermere er det konstateret, at RF ikke kan bringes under ca. 70% ved autogen RF-ændring. På baggrund af dette er termodynamiske beregninger på klinkermineralernes reaktionsligninger gennemført. Beregningerne viser, at det observerede fænomen sandsynligvis forårsages af klinkerminerallet C_2S . Hydratisering af C_2S er tilsyneladende termodynamisk umulig ved RF mindre end ca. 70%. Dette er i overensstemmelse med ovennævnte størrelser. I modsætning til C_2S kan C_3S og C_3A hydratisere ved RF nær 0%.

En række mekanismer, der kan forårsage autogen deformation, er beskrevet. F.eks. er det vist, at kemisk svind før afbinding kan medføre en ydre kontraktion af cementpastaen.

MÅLINGER I LITTERATUREN

Målinger af autogen deformation og autogen RF-ændring er sparsomt repræsenteret i litteraturen. Desuden kan en del af de publicerede data være fejlbehæftede. Måleteknikken er vanskelig, og selv et ubetydeligt fugttab fra prøverne kan medføre betydelige fejl.

FORSØG

Autogen RF-ændring blev målt med en Rotronic Hygroskop DT med tilsluttede WA-14TH og WA-40TH fugtmålestationer. Udstyret blev omhyggeligt afprøvet og kalibreret før og efter hver måling. Målinger blev foretaget på forhærdnet, nedknust cementpasta.

Autogen deformation blev målt med et specielt udviklet dilatometer, hvor cementpastaen var indkapslet i korrugerede forme. Opstillingen sikrer fri deformation af cementpastaen og mulig-

gør måling kort tid efter udstøbning. Under målingerne var dilatometeret med prøveemner nedsænket i et temostateret glykolbad.

Autogen deformation og autogen RF-ændring blev målt samtidig på henholdsvis 2 og 4 ens prøveemner.

Forsøgene fokuserer på indflydelse af v/c og mikrosilicatilsætning, dvs. superplastificeringsstofdocering, cementtype m.m. er fastholdt. Virkningen af øvrige parametre er kun delvist undersøgt.

Forsøgsresultaterne viser, at mikrosilicaindholdet er den væsentligste parameter for autogen deformation og autogen RF-ændring; mikrosilicatilsætning medfører en betydelig øgning af autogen deformation og autogen RF-ændring. Modellering og fysisk-kemisk bearbejdning af måleresultaterne indicerer, at dette forårsages af mikrosilicaens puzzolane reaktion.

En nærmere analyse af de registrerede forløb antyder, at autogen deformation efter afbinding er sammensat af selvudtørringssvind og svind ved opløsning af restrainers. Svind ved opløsning af restrainers opstår ved mikrosilicaens reaktion med calciumhydroxid og er analog med karbonatiseringssvind.

Autogen RF-ændring er sammensat af selvudtørring og RF-sænkning fra salte. Sammenhængen mellem selvudtørring og selvudtørringssvind kan tilsyneladende beskrives med Kelvins ligning.

Ved mikrosilicatilsætning forøges det autogene svind efter afbinding betragteligt. For en given cementpasta ved $v/c=0.25$ uden mikrosilica er autogen deformation efter afbinding målt til ca. 400 μ strain. Tilsætning af 10% mikrosilica øger dette svind til over 1700 μ strain.

I praksis er cementpasta normalt fastholdt under hærdeningen: betonens tilslag, tilstødende konstruktionsdele, forme m.m. hindrer pastaen i at deformere frit. Hvis det autogene svind overstiger trækbrudtøjningen vil det derfor føre til en revnedannelse. Med hensyntagen til krybning viser beregninger, at det forøgede autogene svind medfører en revnedannelse. For cementpasta uden mikrosilica er den autogene deformation derimod væsentlig mindre end trækbrudtøjningen.

Disse resultater harmonerer med en række observationer i praksis, der antyder en sammenhæng mellem tilsætning af mikrosilica og revnedannelse.

De officielle danske retningslinier for betonarbejder, betonnormen DS 411 og basisbetonbeskrivelsen for bygningskonstruktioner, tager ikke højde for autogen deformation. Dette er en væsentlig mangel sammenlignet med f.eks. de restriktioner, der anføres for temperaturstyring under hærdeningen.

SUMMARY

INTRODUCTION

During the last years concrete used in practice has undergone major changes. Generally, there has been a tendency to lower the w/c-ratio and to intensify the use of admixtures such as silica fume and superplasticizers. Modern so-called high performance concrete has improved properties for example higher strength than traditional concretes. However, some technological difficulties have shown up. High performance concrete appears to have an increased tendency to develop cracks during hardening. Such cracks may constitute a serious durability problem. A solution of this problem is of vital importance.

Primarily, this report deals with two concrete properties: autogenous deformation and autogenous change of relative humidity in the hardening cement paste. In the 1940ies both phenomena were recorded and discussed by the pioneer of cement research, T.C.Powers, but they have since only attracted modest attention. Autogenous deformation and autogenous change of relative humidity are of minor importance in traditional concrete. However, the results which are presented in this report give evidence that these phenomena are the probable cause of the observed cracking of concretes with addition of silica fume.

TERMINOLOGY

In the present report the following terms have been used:

Autogenous deformation: unrestrained bulk deformation of a material at a constant temperature without exchange of matter with the exterior.

Autogenous RH-change: change of relative humidity within a material at a constant temperature without exchange of matter with the exterior.

Selfdesiccation: lowering of the internal relative humidity in a material as a consequence of chemical shrinkage.

Selfdesiccation shrinkage: bulk shrinkage associated with the decrease of relative humidity in a material by selfdesiccation.

Chemical shrinkage: inner pore formation in a material as a result of the volume reduction, which accompanies cement hydration.

THEORY

In the literature autogenous deformation and autogenous RH-change are almost exclusively treated phenomenologically. Physical, chemical and thermodynamic analysis is very scarce.

Considerable contributions are made by Buil /26/ and Powers /99/. Based on comprehensive laboratory experiments Buil demonstrates that chemical shrinkage causes selfdesiccation and selfdesiccation shrinkage, in exactly the same way as loss of water to the surroundings causes desiccation and desiccation shrinkage. Powers describes selfdesiccation as a consequence of chemical reactions in the hardening cement paste involving the taking up of physically adsorbed water from the precipitated cement gel. Powers' simplified model makes simple calculations possible.

In the present thesis further theoretical work has been done. It has been demonstrated that autogenous RH-change due to dissolved salts is fairly well approximated by Raoult's law. Moreover, Raoult's law and the Kelvin equation have been coupled thermodynamically. Briefly, the result is that when menisci and dissolved salts coexist, the total RH-change is calculated simply by multiplying the RH-changes of the two separate mechanisms.

Published data in the literature show that cement hydration is markedly affected by relative humidity. Lowering the relative humidity to a level under approximately 70% distinctly slows down hydration of cement. Furthermore, autogenous RH-change approaches an asymptote at approximately 70% RH. On this basis thermodynamic calculations have been made using basic equations of reaction for the clinker minerals. These calculations disclose that C_2S most likely causes the observed phenomenon. C_2S hydration seems not to be thermodynamically feasible at relative humidities lower than approximately 70%. This value coincides with the above mentioned. Contrary to C_2S , hydration of C_3S and C_3A is possible at RH-levels close to 0%.

A number of mechanisms which cause autogenous deformation are described. As an example it has been demonstrated that chemical shrinkage can give rise to a bulk contraction of the cement paste before setting.

MEASUREMENTS IN THE LITERATURE

Measurements of autogenous deformation and autogenous RH-change are poorly represented in the literature. In addition some of the published data are probably not sufficiently accurate; The measuring techniques are quite delicate, and even insignificant loss of moisture may result in considerable errors.

EXPERIMENTS

Autogenous RH-change was measured by a Rotronic Hygroskop DT equipped with WA-14TH and WA-40TH measuring cells. The equipment was tested thoroughly and calibrated before and after every single experiment. The cement paste was prehardened for 9 hours and crushed before measurements began.

Autogenous deformation was measured by a specially designed

dilatometer, where the cement paste was encapsulated in corrugated moulds. This ensured insignificant restraining of the hardening cement paste and permitted measurements to commence shortly after casting. During the tests the dilatometer bench with specimens was submerged into a thermostatically controlled glycol bath.

Autogenous deformation and autogenous RH-change were measured simultaneously on two and four identical samples respectively.

Primarily, the experiments are focused on the influence of w/c-ratio and silica fume addition. Other parameters such as cement type, dosage of superplasticizer, degree of dispersion of the silica fume, specific surface of the silica fume, etc. have only partly been examined.

The test results show that the silica fume dosage has overriding importance. Silica fume addition markedly enhances autogenous shrinkage as well as autogenous RH-decrease. Modelling the test results physico-chemically indicates that this is due to the pozzolanic reaction of the silica fume.

Closer analysis suggests that autogenous deformation after setting consists of selfdesiccation shrinkage and shrinkage due to disappearance of restraining components. The last mentioned is analogous to carbonation shrinkage and results from the reaction between silica fume and calciumhydroxide.

Autogenous RH-change is compounded of selfdesiccation and RH-decrease due to salts. Apparently, the Kelvin equation is able to describe the observed selfdesiccation and selfdesiccation shrinkage.

As a consequence of silica fume addition, autogenous shrinkage after setting of cement paste is considerably increased. For a given cement paste made with w/c=0.25 without silica fume, autogenous shrinkage after setting is measured to be approximately 400 μ strain. Addition of 10% silica fume increases this value to more than 1700 μ strain.

Due to aggregate, adjoining structural members, moulds, etc. cement paste normally is highly restrained in practical situations. Therefore, exceeding the tensile strain capacity by autogenous shrinkage results in cracking. Considering creep, calculations show that the increased autogenous shrinkage causes cracking. On the contrary the cement paste without silica fume does not nearly exhaust the tensile strain capacity.

These results agree with observations in concrete practice; cracking and silica fume addition are frequently linked.

Danish official codes, for example the danish "Code of Practice for the Structural use of Concrete (DS 411)", do not take autogenous deformation into account. This is a substantial flaw in the code particularly when considering the severe restrictions concerning temperature control during hardening.

SYMBOLER

SYMBOL FYSISK STØRRELSE/BETEGNELSE

SI-ENHED

a	aktivitet	[]
A	areal	m ²
C	molær koncentration	mol/l
ce	cementmængde	kg
d	diameter	m
E _a	aktiveringsenergi	J/(mol·K)
G	Gibbsenergi	J/mol
H	vandmængde	kg
K _a	ligevægtskonstant	[]
l	længde	m
m	molalitet	mol/kg
ms	mikrosilicamængde	kg
M	molmasse	kg/mol
p	spænding	Pa
p _m	mættede vanddampes tryk (p ₀ , p _s)	Pa
q	masseflux	kg/(m ² ·s)
Q	masse	kg
r	radius	m
R	gaskonstant, 8.314	J/(mol·K)
RH	relativ luftfugtighed (RF)	[]
sl	mængde mikrosilicaslurry	kg
s/c	mikrosilica-cementforhold	kg/kg
S	specifik overflade	m ² /kg
SPC	mængde superplastificeringsstof	kg
T	absolut temperatur	K
t	temperatur	°C
t	tid	s
t	tørstofandel	[]
u	fugtbrøk	kg/kg
V	molær volumen	m ³ /mol
v, V	volumenandel, volumen	[] og m ³
v/c	vand-cementforhold	kg/kg
W	vægtandel	kg/kg
X	molbrøk	mol/mol
Z	modstandstal	m/s
α	hydratiseringsgrad el. reaktionsgrad	[]
γ	aktivitetskoefficient	[]
Δ	ændring	
ΔV	kemisk svind	m ³ /kg
ε	tøjning	[]
θ	kontaktvinkel	°
ρ	densitet	kg/m ³
σ	overfladespænding	N/m
σ	spænding	Pa

INDEX

a	anhydrat
ce	cement
g	gas
g.f	gelfaststof
g.v	gelvand
h	hydrat
hydr	hydratisering
H	vand
i	specie (komponent) i
kryst	krystal
k.v	kapillarvand
l	liquid (væske), lineær
LOI	loss on ignition (glødetab)
m	mættet
ms	mikrosilica
osm	osmose
p	porer
r	reaktion
s	salt, selvudtørring, solid (faststof)
sl	mikrosilicaslurry
spc	superplastificeringsstof
t	tensile (træk)
u	udtørring
ut	ultimate (brud)
v	vand
ø	plimsol, standardbetingelser, $p=1 \text{ atm}$, $c=1 \text{ mol/l}$, $m=1 \text{ mol/kg}$

Sædvanlig cementkemisk nomenklatur for oxider er benyttet:
 $C=CaO$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$ osv.

REFERENCER

Henvisningsnumrene er i nummerorden men ikke fortløbende, idet de stammer fra et edb-register, jf. rapporten "Litteratursøgning".

- /1/ H Le Chatelier: "Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments", Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, p 54-57, 1900
- /2/ R L'Hermite, J-J Grieu: "Études expérimentales récentes sur le retrait des ciments et des bétons", Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, 52-53, p 491-514, 1952
- /3/ W Czernin: "Über die Schrumpfung des erhärtenden Zementes", Zement-Kalk-Gips, 12, p 525-530, 1956
- /4/ M del Campo: "A new method to study the early volume changes on the neat cement paste", Rilem bulletin, 4, p 18-23, 1959
- /5/ F O Slate, R E Matheus: "Volume Changes on Setting and Curing of Cement Paste and Concrete from Zero to Seven Days", ACI Journal (Journal of the American Concrete Institute), 1, p 34-39, 1967
- /8/ M Kawamura: "Internal Stresses and Microcrack Formation Caused by Drying in Hardened Cement Pastes", Journal of the American Ceramic Society, 61, 7-8, p 281-283, 1978
- /9/ N Setter, D M Roy: "Mechanical features of chemical shrinkage of cement paste", Cement and concrete research, 8, p 623-634, 1978
- /13/ M Buil, J Baron: "Le retrait autogène de la pâte de ciment durcissante", Symposium on the chemistry of cement, proceedings, Paris, vol III, p VI-37-VI-42, 1980
- /14/ G D de Haas, P C Kreijger, E M M G Niël, J C Slagter, H N Stein, E M Theissing, M van Wallendaal: "The shrinkage of hardening cement paste and mortar", Cement and concrete research, 5, p 295-320, 1975
- /16/ F Wittmann: "Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste", Matériaux et constructions, 6, p 547-552, 1968
- /17/ J Baron, N el Kassem, B Guieysse: "Mise au point d'un essai simplifié de second retrait", Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, 89, p 39-44, 1977
- /20/ J Baron, M Buil: "Remarques a propos de l'article "Mechanical features of chemical shrinkage of cement paste"", Cement and concrete research, 9, p 545-547, 1979
- /21/ H E Davis: "Autogenous volume changes of concrete", American society for testing materials, ASTM, proceedings 32, 40, p 1103-1112, 1940
- /22/ L E Copeland, R H Bragg: "Self Desiccation in Portland Cement Pastes", Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association, PCA Bulletin 52, 1955
- /23/ RILEM commission 42-CEA: "Properties of set concrete at early ages (state of the art report)", Matériaux et constructions, 84, p 426-449, 1981
- /26/ M Buil: "Contribution a l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante", Rapport de recherche des Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LPC), 92, 1979
- /28/ H Roper: "Dimensional Change and Water Sorption Studies of Cement Paste", Highway Research Board, Special Report 90, Symposium on structure of portland cement paste and concrete, p 74-83, 1966
- /30/ R H Mills: "Factors Influencing Cessation of Hydration in Water Cured Cement Pastes", Highway Research Board, Special Report 90, Symposium on structure of portland cement paste and concrete, p 406-424, 1966
- /36/ T C Powers, T L Brownyard: "Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste", Research Laboratories of the Portland Cement Association, PCA Bulletin 22, 1948
- /37/ T C Powers: "Mechanisms of shrinkage and reversible creep of hardened cement paste", Conference on the structure of concrete, London, p 319-344, 1965
- /42/ F Henkel: "Zum Kristallisationsdruck betonzerstörender Sulfate", Zement und Beton, 85-86, p 26-28, 1975
- /43/ R l'Hermite, J Chefdeville, J J Grieu: "Nouvelle contribution a l'étude du retrait des ciments", Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, 106, p 1-27, 1949
- /44/ H Weigler, S Karl: "Junger Beton, Teil 1", Betonwerk und Fertigteil-technik, p 392-401, 1974
- /46/ P F Hansen, O M Jensen: "Selfdesiccation shrinkage in low porosity cement-silica mortar", Nordic Concrete Research, 1989, p 89-102

- /49/ C D Lawrence: "Changes in composition of the aqueous phase during hydration of cement paste and suspensions", Highway research board, special report 90, symposium on structure of portland cement paste and concrete, p 378-391., 1966
- /50/ H Justnes, E J Sellevold, G Lundevall: "High Strength Concrete Binders. Part A: Reactivity and Composition of Cement Pastes with and without Condensed Silica Fume", ACI, CANMET IV International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzoland in Concrete. Istanbul, May 1992
- /51/ E J Sellevold, H Justnes: "High Strength Concrete Binders. Part B: Nonevaporable water, self-dessication and porosity of cement pastes with and without condensed silica fume", ACI, CANMET, IV International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzoland in Concrete. Istanbul, May 1992
- /52/ A M Paillère, M Buil, J J Serrano: "Effect of Fiber Addition on the Autogenous Shrinkage of Silica Fume Concrete", ACI Materials Journal, March-April 1989, p 139-144
- /53/ M D Luther, F Lopez-Flores: "Effect of Fiber Addition on the Autogenous Shrinkage of Silica Fume Concrete, Discussion", ACI Materials Journal, January-February 1990, p 81-83
- /54/ M Buil, P Acker: "Creep of a silica fume concrete", Cement and concrete research vol 15, p 463-466, 1985
- /55/ L Brüll, K Komlos: "Early volume changes of cement pastes and cement mortars", International conference on concrete of early ages, RILEM, Paris 1982, p 29-34
- /58/ B Persson: "Högrepresterande betong en match för management", Byggeforskning 6, p 26-27, 1990
- /59/ B Persson: "Höghållfast betong - självuttorkning och hållfasthet", Bygg & teknik 7, p 21-25, 1991
- /60/ M Auperin: "Shrinkage and creep in certain high performance concrete for use on site", Research department Bouygues, 1989
- /61/ G R Gause, J Tucker: "Method for determining the moisture condition in hardened concrete", Journal of research of the national bureau of standards, vol 25, oktober 1940, p 403-416
- /67/ C L Page, Ø Vennesland: "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes", Materials and Structures, vol 16, nr 91, p 19-25, 1983
- /69/ S Ziegeldorf, H K Hilsdorf: "Early autogeneous shrinkage of cement pastes", 7'th international conference on the chemistry of cement, vol 4, Paris 1980, p 333-338
- /70/ S Ziegeldorf, H S Müller, J Plöhn, H K Hilsdorf: "Autogenous shrinkage and crack formation in young concrete", International conference on concrete of early ages, RILEM, vol 1, p 83-88, 1982
- /73/ J Baron, M Buil: "Le retrait autogène de la pâte de ciment durcissante", Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, nr 117, jan-feb 1982, p 65-70
- /77/ C E Wuerpel: "Laboratory Studies of Concrete Containing Air-Entraining Admixtures", Journal of the American Concrete Institute (ACI), vol 17 nr 4, februar 1946, p 305-359
- /78/ X Wei, F P Glasser: "The role of microsilica in the alkali-aggregate reaction", Advances in Cement Research, 2, nr 8, oktober, p 159-169, 1989
- /83/ L-O Nielsson: "Desorption isotherms for silica-fume/cement mortars", Institute of Moisture Issues in Material and Building Technology, Trelleborg, Sweden, Report IF 8431, 1984
- /84/ B Persson: "Högrepresterande betong ger fuktsäker platta på mark", Betong, nr. 1, Mars 1991, p 8-10
- /85/ A K Christoffersen, T B Sørensen, A Nielsen: "Selvudtørring af beton", Dansk beton, nr. 4, 1988, p 12-17
- /86/ O M Jensen: "Schwinden infolge Eigenaustrocknung in Zement-Silika-Mörtel bei niedriger Porosität", VMPA-Tagung 1990, April 1990, Technische Universität München, Tagungsbericht Teil C, p 124-135
- /87/ I E Houk, O E Borge, D L Houghton: "Studies of Autogenous Volume Change in Concrete for Dworshak Dam", Journal of the American concrete institute, vol 66, july 1969, p 560-568
- /88/ J C Yates: "Effect of calcium chloride on readings of a volumeter inclosing portland cement pastes and on linear changes of concrete", Highway Research Board, proceedings, vol. 21, p 294-204, 1941
- /90/ O M Jensen: "Svind af Fiberarmeret Cementmørtel", Sektion for fysik og materialer, DIA-B, 1988
- /91/ B S Nielsen, F L Kronholm: "Fysisk binding af vand i hærnet cementpasta", Sektion for fysik og materialer, DIA-B, 1987
- /92/ F Kortsen, J Tellefsen: "Selvudtørring og kemisk svind", Sektion for fysik og materialer, DIA-B, 1986
- /93/ A K Christoffersen, T B Sørensen: "Selvudtørring og kemisk svind i mørtel", Laboratoriet for Bygningmaterialer, Teknisk rapport 158/86, Dth, 1986
- /94/ N Gottlieb, M Knudsen: "Selvudtørringssvind i mørtel og beton", Laboratoriet for bygningmaterialer, Dth, 1991

- /96/ J E McDonald: "Properties of Silica-Fume Concrete. Repair, Evaluation, Maintenance, and Rehabilitation Research Program", AD-A235 369/6/XAD NTIS Issue 9118, Army Engineer Waterways Experiment Station, Structures Lab., Vicksburg, 1991
- /97/ G Hedenblad: "Inverkan av salt på jämtviktsisotermen", Avdelingen för byggnadsmateriallära, Tekniska högskolan i Lund, Rapport TVBM-3031, 1987
- /98/ P Forsberg, B Rasmussen: "Selvudtørringssvind i højstyrkebeton med lavt v/c-forhold", Danmarks Ingeniørakademi, Bygningsafdelingen, sektion fysik og materialer, 1991
- /99/ T C Powers: "A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete", Proceedings of the Highway Research Board, 27, p 178-188, 1947
- /100/ S Diamond: "A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes", Cement and concrete research, 1, p 531-545, 1971
- /101/ K Andersson, B Allard, M Bengtsson, B Magnusson: "Chemical composition of cement pore solutions", Cement and concrete research, 19, p 327-332, 1989
- /102/ E Atlassi: "Influence of cement type on the desorption isotherm of mortar", Nordic concrete research, 10, p 25-36, 1991
- /104/ G Fagerlund: "General theory for shrinkage and swelling of porous materials at relative humidities above 45% - with application to concrete", Pore structure and properties of materials. International symposium, Prauge, sept. 1973, Proc. VII, p E-123 - E-148
- /106/ Y Kaisa, K Okamura: "The Initial Tensile Strength of Concrete", 22. general meeting, Cement Association of Japan, p 172-176, 1968
- /108/ E Tazawa, S Miyazawa: "Autogenous shrinkage of cement paste with condensed silica fume", 4 International CANMET/ACI conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, supplementary paper, Istanbul, May 1992, p 875-894
- /109/ E Atlassi: "Desorption isotherms of silica fume mortar", Preliminary paper, to be presented at the 9th international symposium on the chemistry of cements, New Delhi, 1992
- /110/ R C Weast (ed.): "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Company, 1984
- /111/ H Lund: "Uorganisk kemi", Gads forlag, 3. udg., København 1959
- /112/ S J Gregg, K S W Sing: "Adsorption, Surface area and Porosity", Academic Press, 2. ed., London 1982
- /113/ H Garrecht, H K Hilsdorf, J Kropp: "Hygroscopic salts - influence on the moisture behaviour of structural elements", Durability of Building Materials and components, Conference, Nov. 1990, Chapman and Hall, London 1991
- /114/ W Eitel: "Silicate Science, vol. II", Academic Press, London 1965
- /115/ R A Robinson, R H Stokes: "Electrolyte Solutions", Butterworth, 2. rev. ed., London 1965
- /116/ B G Linsen: "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Academic Press, London 1970
- /117/ P F Hansen: "Hærdeteknologi-1", BKF-centralen, 1978
- /118/ O P Mchedlov-Petrosjan, V I Babuskin, G M Matveev: "Thermodynamik der Silikate", VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1966
- /119/ K Jacobsen: "Bogen om Rom", Herluf Stokholm, 1982
- /120/ H V Morton: "Roms trylleri", Nyt Nordisk Forlag, 1976
- /121/ L Hjortso, V Poulsen: "Klassisk kunst, Rom", Gyldendal, 1963
- /122/ M Valmarana: "Arkitektur", Odyssey Press, 1964
- /123/ H F W Taylor: "The Chemistry of Cements", Academic Press, 1964
- /124/ "Portlandcementer, Betonteknik", CtO, Aalborg Portland, 1986
- /126/ G J Verbeck, R A Helmuth: "Structures and physical properties of cement pastes", Symposium on the chemistry of cement, proceedings, Session-1, Part III, Tokyo, 1968
- /130/ I Soroka: "Portland cement paste and concrete", Macmillan press ltd, 1979
- /132/ P McGrath, R D Hooton: "Self-desiccation of portland cement and silica fume modified mortars", Ceramic transactions, Advances in cementitious materials, vol 16, The American ceramic society, p 489-500, 1990
- /138/ E M Winkler: "Stone: Properties, Durability in Man's Environment", Applied Mineralogy, 4, Springer-Verlag 1973, p 113-125
- /139/ C W Correns: "Growth and dissolution of crystals under linear pressure", Discussions of the Faraday Society, 5, p 267-271, 1949
- /140/ E M Winkler, E J Wilhelm: "Salt burst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosphere", Geological Society of America Bulletin, 81, p 567-572, 1970
- /141/ E Hagemann: "Byggematerialer", Polyteknisk Forlag, 3. udg., 1981
- /142/ M Geiker: "Studies of Portland Cement Hydration", Danmarks tekniske Højskole, Institut for Mineralindustri, 1983
- /143/ A D Herholdt, C F P Justesen, P Nepper-Christensen, A Nielsen (ed.): "Beton-Bogen", Aalborg Portland, Cementfabrikkernes tekniske Oplysningskontor, 2 udg., 1985

- /145/ V Rodt: "Wasseraufnahme von Portlandzement bei Luftlagerung", Zement, nr. 24, p 520-522, 1925
- /146/ E J Sellevold, D H Bager, E K Jensen, T Knudsen: "Silica fume - cement pastes: hydration and pore structure", Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Report BML 82.610, p 19-50, 1982
- /149/ O M Jensen: "Mikrosilicas puzzolane reaktion", Laboratoriet for Bygningsmaterialer, Dth, Teknisk rapport 229/90, 1990
- /150/ L Jesser: "Kolloidchemische Austrocknungsreaktionen der Portlandzementmörtel", Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch der Montanistischen Hochschule in Leoben, vol. 75, p 69-81, 1927
- /151/ O Levenspiel: "Chemical reaction engineering", John Wiley & Sons, Inc., 2. ed., 1966
- /152/ E J Sellevold: "The function of condensed silica fume in high strength concrete", Quarterly Journal of the Fédération Internationale de la Précontrainte, vol. 4, 1987, p 11-14
- /153/ T C Powers: "A Hypothesis on Carbonation Shrinkage", Research Laboratories of the Portland Cement Association, PCA Bulletin 146, 1962
- /154/ "Dansk ingeniørforenings norm for betonkonstruktioner", DS 411, 3. udg. Teknisk forlag, marts 1984
- /156/ G J Verbeck: "Carbonation of Hydrated Portland Cement", Research Laboratories of the Portland Cement Association, PCA Bulletin 87, 1958
- /158/ "Basisbetonbeskrivelsen for bygningskonstruktioner", Byggestyrelsen, marts 1987
- /159/ F A Shebl, F M Helmy: "Tobermorite as the final product of β -C2S hydration", Cement and concrete research, 15, p. 573-580, 1985
- /160/ P W Atkins (ed.): "Physical Chemistry, 3 ed.", Oxford University Press, 1988
- /161/ L E Copeland: "Specific Volume of Evaporable Water in Hardened Portland Cement Pastes", Research Laboratories of the Portland Cement Association, PCA bulletin 75, 1956
- /162/ T F Rønning: "Microcracking in microsilica concrete - an error in test procedure?", Elkem Materials, Datablad 3.2.4, properties, 1989